

Title	剛体粒子系におけるエネルギー輸送の数値的・統計物理的研究(修士論文(1999年度))
Author(s)	村上, 輝好
Citation	物性研究 (2001), 75(4): 799-838
Issue Date	2001-01-20
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/96919">http://hdl.handle.net/2433/96919</a>
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

**修士論文** (1999年度)

# 剛体粒子系におけるエネルギー輸送 の数值的・統計物理的研究

東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻

村上輝好

## 目次

<b>第1章 序論</b>	<b>800</b>
1.1 剛体粒子系と Alder 転移	800
1.2 フーリエ則	801
1.3 Boltzmann 方程式と Lorentz 気体	802
1.4 絶縁体の熱伝導	806
1.5 Green-Kubo の公式と long-time tails	808
1.6 研究の目的	809
<b>第2章 モデルと分子動力学シミュレーション</b>	<b>809</b>
2.1 モデル	810
2.2 Event-Driven 型分子動力学シミュレーション	811
2.2.1 粒子間衝突の計算	811
2.2.2 熱浴との相互作用の計算	812
2.2.3 衝突時間の保存による衝突の再計算の効率化	813
2.2.4 空間をセルに区切る方法	815
2.2.5 衝突候補の効率的検索法	817
<b>第3章 非平衡状態の記述</b>	<b>818</b>
3.1 局所平衡仮定	818
3.2 瞬間的力学変数と熱力学量	820

第4章 結果	822
4.1 流れ	822
4.2 密度と圧力	823
4.3 温度(エネルギー) プロファイル	827
4.4 熱伝導率のシステムサイズ、次元依存性	829
第5章 考察	831
5.1 非平衡定常状態の状態式	831
5.2 フーリエ則の実現	833
第6章 結論	835

## 第1章 序論

この章では、剛体粒子系や熱伝導について過去に行われてきた研究について紹介し、その後で本研究の具体的な目的を述べる。

### 1.1 剛体粒子系と Alder 転移

自然界に存在する球形の分子(原子)には近距離において働く反発力とやや遠くまで及ぶ引力とが働いている。この相互作用のポテンシャルを便宜上、距離  $r$  の逆べきで表すことが多い。例えば、Lennard-Jones のポテンシャルと呼ばれている

$$\phi(r) = \frac{\lambda}{r^{12}} - \frac{\mu}{r^6} \quad (1.1)$$

などがある。このポテンシャルを仮定した場合、反発力の係数  $\lambda$  と引力の係数  $\mu$  とは、気体の状態式の理想気体からのずれである第2ビリアル係数が実験と合うように決めることができる。

一方で、自然界に存在する気相・液相・固相に対して、液相－気相相転移は三重点温度と臨界温度との間でのみ存在するが、固相－流体相転移は全ての温度領域で存在すると考えられている(液相と気相を合わせて流体相という)。

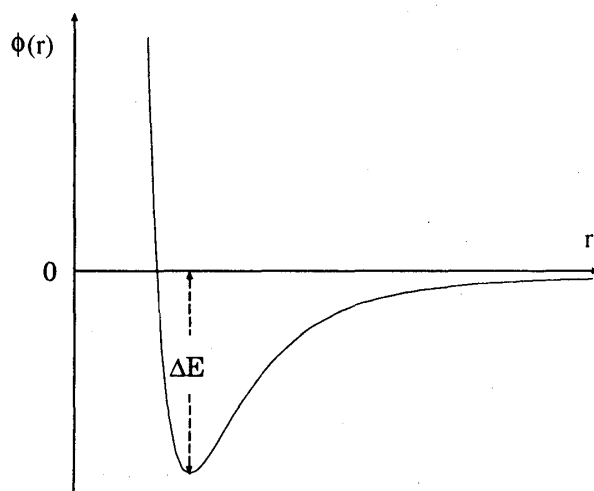


図 1.1: Lennard-Jones ポテンシャル

	2 次元		3 次元
	$N = 870$	$N = \infty$	$N = \infty$
$\rho$ (凝固点)	0.762	0.762	0.677
$\rho$ (融解点)	0.790	0.798	0.736
$PV_0/Nk_B T$	7.72	8.08	8.28
$\Delta S/Nk_B T$	0.36	0.49	1.16

表 1.1: 剛体粒子系での転移点パラメータ。密度は最密構造のものを 1 とした。

高温では、引力として現れるポテンシャルの谷の深さ  $\Delta E$  は熱運動のエネルギーに比べて小さく、粒子は簡単に引力から抜けることができるため、高温では引力はほとんど寄与しない。それにもかかわらず、全ての温度領域で固相－流体相転移が起こるということは、反発力が固相－流体相転移の本質的な役割を果たしていることになる。

剛体粒子はその鋭い反発力と排除体積を理想化したものである。このような弾性的な衝突を相互作用をもつ粒子は実在しないが、Alder と Wainwright は 2 次元と 3 次元の剛体粒子系において、Alder 転移と呼ばれる固相－流体相転移が存在することを分子動力学 (MD) シミュレーションで示した [1, 2]。剛体粒子系では引力がないため、液相と気相の区別がない。

この転移の転移点での、密度、圧力および、エントロピーのとり  $\Delta S$  は W.G.Hoover, F.H.Ree によって、モンテカルロ法 [3] で求められており、それらの値を表 1.1 に示す。

このように、剛体粒子系は

- { 球形分子 (原子) : 排除体積を持つ、最も単純な形状の分子 (原子)
- { 鋭い反発力 : 固相－流体相転移の本質的役割

というように、単純に気相・液相・固相という物質の 3 態を説明するミニマルモデルになっているのである。

## 1.2 フーリエ則

Fourier は熱流は温度勾配に比例して流れるとして、熱伝導の式を導入した。

$$\mathbf{J} = -\kappa \nabla T \quad (1.2)$$

このフーリエ則は熱エネルギーの輸送がランダムな過程であることを表している。エネルギーは、単に試料の一方から入ってまっすぐな経路を通して他端に直接でるものではなく、多くの衝突を受けながら、試料内を拡散して行く。もし、エネルギーが直接試料を通り抜けるのなら、熱流は温度勾配に比例するのではなく、試料の長さとは無関係に両端の温度差  $\Delta T$  に依存することになる。

また、フーリエ則は質量の流れがない場合を仮定しているものである。気体分子の場合で具体的に考えてみると、エネルギー輸送のミクロな素過程は平均自由行程程度の粒子の

移動と粒子間の衝突によるエネルギーの交換の2つのプロセスがある。この時、粒子対の重心の運動量は、衝突しても保存されるため、粒子対のもつ全エネルギーは、衝突前と衝突後で同じ運動量で運ばれる。このようなプロセスではバルク全体のエネルギー流束は不変である。そのため、両端が開いていて、片方の端から高温粒子が入って来るような場合では、一方から他方に熱抵抗がないままエネルギーが輸送されて行く。すなわち、熱伝導率は無限大になる。

そこで、両端を壁でふさいで一方を高温熱源にもう一方を低温熱源につけた場合を考えよう。両端の壁と粒子の衝突によって、全運動量は保存しなくなる。そのような場合でも、粒子対の重心の運動量が右向きの際はエネルギーは右向きに輸送され、反対に左向きの際はエネルギーも左向きに輸送される。このような、衝突によるミクロなエネルギー輸送の過程を繰り返すことによって、質量の流れはなく、高温側から低温側にエネルギーが輸送される。

このようなランダムな過程によって、ミクロにエネルギーが輸送され、それらの重ね合わせとしてマクロに熱流が流れるのである。これがフーリエ則である。

実際に、ランダムな過程をダイナミクスに持つミクロなモデルからマクロな熱エネルギーの輸送の関係式を表しているフーリエ則を実現しようとする試みが、様々な系に対して行われている。次の節で具体的に、気体のモデルと絶縁体のモデルについて、過去に行われて来た研究を紹介する。

### 1.3 Boltzmann 方程式と Lorentz 気体

Boltzmann 方程式は、 $N$  粒子系の記述を 1 粒子分布関数  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  にまで縮約して分布関数の時間発展を記述する式である。

$$f_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N, t) \longrightarrow f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$$

規格化は

$$\int \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{q} = N \quad (1.3)$$

のように全粒子数  $N$  になるようにとってある。この分布関数  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  の変化を決める方程式は、衝突が起こらないとしたときの粒子の運動とともに位相空間を動く観察者の見る  $f$  の実質的な変化

$$\begin{aligned} \frac{D}{Dt} f &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \{f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) - f(\mathbf{r} - \dot{\mathbf{r}}\Delta t, \mathbf{p} - \dot{\mathbf{p}}\Delta t, t - \Delta t)\} \\ &= \frac{\partial f}{\partial t} + \left( \dot{\mathbf{r}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{p}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right) f \end{aligned} \quad (1.4)$$

が衝突による変化に等しいとして決まる。この衝突による変化が求まれば、1 粒子分布関数の時間発展を決める方程式が求まる。これが Boltzmann 方程式である。

ここでは、希薄な気体を考えることにしよう。希薄な気体では、気体分子はほとんど自由に飛行し、たまたま 2 個の分子が相互作用の力の到達範囲内に近付けば衝突を起こす。3 個以上の分子が関与する衝突が起こる確率は分子密度の 3 乗以上に比例するから、希薄な気体では、2 粒子衝突のみを考えればよい。

今、運動量  $\mathbf{p}, \mathbf{p}_1$  をもつ2つの粒子が衝突して運動量  $\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1$  に変わったとしよう。このとき、運動量とエネルギーが保存される。すなわち、

$$\mathbf{p} + \mathbf{p}_1 = \mathbf{p}' + \mathbf{p}'_1 \quad (1.5)$$

$$\epsilon(\mathbf{p}) + \epsilon(\mathbf{p}_1) = \epsilon(\mathbf{p}') + \epsilon(\mathbf{p}'_1) \quad (1.6)$$

ここで、 $\epsilon(\mathbf{p}) = \mathbf{p}^2/(2m)$  であり、 $\mathbf{p}, \mathbf{p}_1$  が決まっているとき、 $\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1$  の6自由度に対して、式(1.5)、式(1.6)は4個の拘束条件を課しているが、2個の自由度が残っている。残る2個は衝突径数  $b$  と  $\mathbf{p} - \mathbf{p}_1$  のまわりの回転角に相当する。この2つの変数は確率的にいろいろな値をとるから、与えられた  $\mathbf{p}, \mathbf{p}_1$  から  $\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1$  への衝突の確率を  $\sigma(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1)$  とすると、

$$\sigma(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) \propto \delta(\mathbf{p} + \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}' - \mathbf{p}'_1) \delta(\epsilon(\mathbf{p}) + \epsilon(\mathbf{p}_1) - \epsilon(\mathbf{p}') - \epsilon(\mathbf{p}'_1)) \quad (1.7)$$

のように、拘束条件(1.5)、(1.6)が関数形のなかに含まれている。また、衝突確率は

$$\int \sigma(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) d\mathbf{p}' d\mathbf{p}'_1 = \sigma(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1) \quad (1.8)$$

のように、運動量  $\mathbf{p}$  の粒子が運動量  $\mathbf{p}_1$  と衝突するときの衝突全断面積になるように規格化されるようにしておく。

$(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1) \rightarrow (\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1)$  のような衝突が位置  $\mathbf{r}$  の付近  $d\mathbf{r}$  で起これば、分布関数  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  は減り、逆に  $(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) \rightarrow (\mathbf{p}, \mathbf{p}_1)$  のような衝突が起これば、 $f$  は増えるので、衝突による分布関数の正味の変化  $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}}$  は

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = & - \int \int \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}' d\mathbf{p}'_1 f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) \sigma(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) \\ & + \int \int \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}' d\mathbf{p}'_1 f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, t) \sigma(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1 | \mathbf{p}, \mathbf{p}_1) \end{aligned} \quad (1.9)$$

のようになる。

力学の法則は時間反転対称性が成り立つから、 $(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1) \rightarrow (\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1)$  とその逆行衝突  $(-\mathbf{p}', -\mathbf{p}'_1) \rightarrow (-\mathbf{p}, -\mathbf{p}_1)$  は等しい確率で起こるため、

$$\sigma(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) = \sigma(-\mathbf{p}', -\mathbf{p}'_1 | -\mathbf{p}, -\mathbf{p}_1) \quad (1.10)$$

となる。もし、粒子間の力の法則が空間反転について対称であれば、 $(-\mathbf{p}', -\mathbf{p}'_1) \rightarrow (-\mathbf{p}, -\mathbf{p}_1)$  と、その空間反転した衝突  $(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) \rightarrow (\mathbf{p}, \mathbf{p}_1)$  は等しい確率で起こる。一般に器壁などの境界付近では、空間反転対称性は成り立たないが、バルクでは、これを仮定してよいだろう。よって、

$$\sigma(-\mathbf{p}', -\mathbf{p}'_1 | -\mathbf{p}, -\mathbf{p}_1) = \sigma(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_1 | \mathbf{p}, \mathbf{p}_1) \quad (1.11)$$

となり、式(1.9)は、

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \int \int \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}' d\mathbf{p}'_1 \sigma(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) (f' f'_1 - f f_1) \quad (1.12)$$

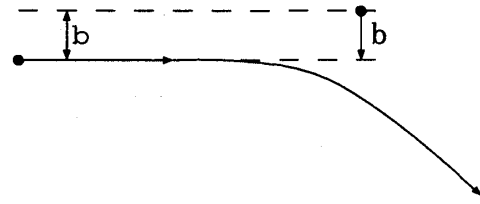


図 1.2: 衝突の相対運動

のようになる。ここで、

$$f_1 = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t), \quad f' = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t), \quad f'_1 = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, t) \quad (1.13)$$

と略記した。

改めて、Boltzmann 方程式を書くと、

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \left( \dot{\mathbf{r}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{p}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right) f = \int \int \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}' d\mathbf{p}'_1 \sigma(\mathbf{p}, \mathbf{p}_1 | \mathbf{p}', \mathbf{p}'_1) (f' f'_1 - f f_1) \quad (1.14)$$

となる。

式(1.9)で、 $f f_1$  のように書いているのは、2 粒子分布関数を 1 粒子分布関数の積として、

$$f_2(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{p}_1, t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) \quad (1.15)$$

のように 2 個の分子のもつ運動量は確率的に独立であると仮定していることに気をつけなければならない。この仮定を Boltzmann の衝突数算定の仮定という。この仮定は、希薄な気体においてはよい近似であると思われるが、高密度の系に対しては、粒子が大きさを持つことによる配置の相関が 2 体、3 体、... と高次の相関が効いてきて、このような仮定はよい近似を持たなくなる。よって、式(1.14)は粒子の相関を無視した場合での式ということになる。

また、式(1.14)は、1 粒子分布関数  $f$  の時間発展がその時刻の  $f$  できまるという意味で、マルコフ的であるけれども、非線形であるため取り扱いが難しい。

ここで、Boltzmann 方程式が線形になる、Lorentz 気体の Boltzmann-Grad limit の場合について述べる。

Lorentz 気体とは、半径  $R$  の固定された散乱体と弾性衝突するが、お互いには相互作用しない質点のことである。このような系に対して、両端に温度の違う熱浴を置き、他の方向には周期的境界条件を課した場合の熱伝導について、J.L.Lebowitz と H.Spohn は考察した [4]。

Lorentz 気体の場合、上で述べた Boltzmann 方程式と同様に衝突が起こらないときの粒子の運動とともに位相空間を動く観察者の見る  $f$  の実質的な変化は式(1.4)のように書けるが、散乱体との弾性的な衝突によってしか運動量の変化は起こらないので式(1.4)で  $\dot{\mathbf{p}}$  は 0 となるため、

$$\frac{D}{Dt} f = \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\mathbf{r}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \quad (1.16)$$

となる。

次に衝突項について考えると、単位長さあたり何回散乱体と衝突するかを表す衝突率  $\rho$  を導入して、時刻  $t = 0$  に散乱体と衝突した 1 質点が時刻  $t \sim t + dt$  に衝突する確率は  $\rho v \exp(-\rho v t) dt$  のように書ける (平均自由時間  $\tau$  は  $\tau = 1/(\rho v)$  となっている)。ここで、 $v = |\mathbf{p}|/m$  である。

ここで、Lorentz 気体の平均自由行程を一定に保ちながらランダムに配置された散乱体の系全体での平均密度  $\rho$  や半径  $R$  に対して  $\rho \rightarrow \infty, R \rightarrow 0$  の極限 (Boltzmann-Grad limit) をとると、平均自由時間に同じ散乱体に 2 度以上衝突するような非マルコフ的な過

程が起こる確率がゼロに収束するため、この極限での時刻  $t \sim t + dt$  に 1 粒子あたりの衝突確率は時刻  $t$  によらず、 $\rho v dt$  のように書くことができる。これを用いると、

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \rho v \left[ \frac{1}{4\pi} \int_S d\Omega f(\mathbf{r}, \Omega, v, t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \right] \quad (1.17)$$

のように書くことができる。Lorentz 気体の衝突は、運動している質点と固定された散乱体との衝突なので、衝突項は、式 (1.12) のような 2 体分布関数の形ではなく、運動している質点の 1 粒子分布関数の変化だけで記述される。さらに衝突は弾性的なので、衝突で粒子の速度 (運動量) の大きさは変わらず  $|v|$  のままで、衝突後の運動量はその立体角  $\Omega$  で決まる。

よって、式 (1.16)、(1.17) から Boltzmann 方程式は線形な形で

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = & - \dot{\mathbf{r}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \\ & + \rho v \left[ \frac{1}{4\pi} \int_S d\Omega f(\mathbf{r}, \Omega, v, t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \right] \end{aligned} \quad (1.18)$$

となる。

この式 (1.18) に対して、 $x = 0$  に温度  $T_H$ 、 $x = L$  に温度  $T_L$  の温度の違う熱浴 ( $T_H > T_L$ ) を境界条件として課したときの定常状態  $\partial f / \partial t = 0$  を満たす分布関数を考える。このときの Boltzmann 方程式は線形化されているとはいえ、厳密に解くことはできない。しかし、 $L \gg \rho^{-1}$ ,  $t \rightarrow \infty$  の極限では、熱流  $J$  を導くことができ、

$$\begin{aligned} J(\mathbf{r}; L) &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{p} p_x p^2 f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \\ &= \frac{8}{3} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{(T_H T_L)^{1/2}}{\sqrt{T_H} + \sqrt{T_L}} \frac{1}{\rho} \frac{T_H - T_L}{L} \end{aligned} \quad (1.19)$$

のようになる。

この結果は温度勾配  $(T_H - T_L)/L$  に比例した形になっていて、フーリエ則が再現されている。ここで、 $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  は  $t \rightarrow \infty$  の極限での 1 粒子分布関数である。

また、D. Alonso et al. は 2 次元の Lorentz 気体の熱伝導を、散乱体の大きさは有限のままで質点を分子動力学シミュレーションで時間発展させ、数値的に考察した [5]。境界条件としては、両端に温度の違う確率的な熱浴をつけ、それと垂直な方向に対しては散乱体がないところには剛体の壁を置いた。模式図を図 1.3 に示す。

そのような系に対して、温度勾配は、両端の温度差  $\Delta T = T_H - T_L$  が小さいときは線形になるが、 $\Delta T$  が大きいときは、線形にならなかった。温度勾配が線形的时候には、熱流  $J$  が系のサイズ  $L$  に対して  $J \propto L^{-\beta}$ ,  $\beta = 0.98 \sim 0.99 \simeq 1$  となり、熱力学的極限でも熱伝導率がよく定義されることを示した。

Boltzmann 方程式は衝突数算定の仮定を課している以上、希薄な系に対してしか適用できないもので、固体や液体のような粒子間の相関が無視できないような高密度な系に対しては、別の取扱いをする必要がある。さらに線形化した Boltzmann 方程式の場合は、平衡からあまり遠くない場合を課している。平均自由時間  $\tau$  の逆数で衝突確率が平均化されているところにこれが現れている。また、Lorentz 気体は、Boltzmann-Grad limit をとらない場合は、金属中の電子によるエネルギー輸送のモデルと言う方が正しいだろう。



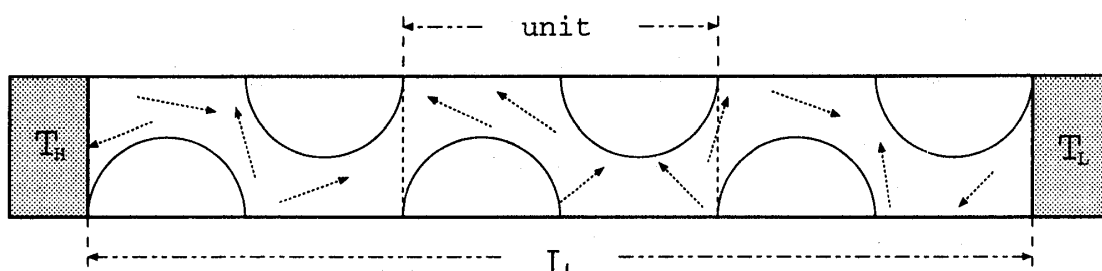


図 1.3: D.Alonso et al. の研究の系の模式図。質点は散乱体に一度もぶつからずに他端の熱浴まで行かれないように散乱体を配置しておく。また、系のサイズ  $L$  を変えるときは点線で囲まれた領域をユニットにして変える。

この場合も、電子間の相互作用は無視しているし、散乱体が固定されているため、格子振動がない状態を考えている。しかし、熱伝導がランダムな過程であることをうまく取り出しているものである。

## 1.4 絶縁体の熱伝導

固体の絶縁体では、格子振動によって熱エネルギーが輸送されていく。Peierls は格子振動をフォノンと呼ばれている量子力学的な準粒子の希薄な気体としての振舞いで記述できると仮定した。そして、その仮定のもとに絶縁体における熱伝導を理論的に説明した。古典的な気体における衝突のようなランダムな過程としてウムクラップ過程というフォノン間の運動量空間での相互作用を導入した。

フォノンの平均自由行程を  $l$ 、平均速度を  $v$ 、単位体積あたりの比熱を  $C(T)$  とすると熱伝導率  $\kappa(T)$  は

$$\kappa(T) = \frac{1}{3} C(T) v l \quad (1.20)$$

のように表せ、この熱伝導率の温度依存性は低温では実験結果とよい一致を示し、フーリエ則が成り立つことを示した。

その一方で高温では、励起されるフォノンの数は温度と比例関係にある。それゆえに高温では、温度の高い状態がより多く励起されるため、古典的な取扱いに近付いていく。したがって、高温では古典的なモデルでフーリエ則が実現されるであろうと考えるのは当然のことである。

もし、原子間の相互作用が調和的であれば、異なったフォノン間の衝突はなく、フォノンの平均自由行程は、結晶の境界かまたは格子欠陥によって決められて来ってしまう。これでは、(1.2) 節で述べたように、系内のエネルギーの輸送はランダムな過程による拡散的な輸送ではなく、直接的な輸送になってしまう。そのため、熱流は両端の温度差  $\Delta T$  に依存してしまうことになる。そこで、原子間には非調和的な相互作用が働いていると思われる。しかし、フォノンによる記述は調和的な相互作用を持つ系に対するものであるため、非調和的な相互作用を持つ系の完全な記述は、もはや純粋なフォノンではないことは注意すべきことである。

そこで、格子欠陥のような不規則性と、非線形性をもつ相互作用の2つの要素をうまく

モデル	ポテンシャル	次元	$\kappa(N)$
FPU- $\beta$	——	1	$N^{0.4}$ [12]
FPU- $\beta$	——	2	$\log N$ [13]
diatomic 戸田格子	——	1	$N^{0.35}$ [14]
FPU- $\beta$	$V(x) = 1 - \cos(x) + 0.4\sin(2x)$	1	一定 [15]

表 1.2: 非線形格子での熱伝導率のシステムサイズ依存性

とりいれた古典的なモデルでの研究がさかんに行われて来た。

まず、可積分な系として、Z. Rieder et al. は両端が温度の違う確率的な熱浴と接している  $N$  個の 1 次元調和振動子が結合した系を [6]、F. Mokross と H. Büttner は非線形性をもつ 1 次元戸田格子の系を [7] 理論的に考察した。このような可積分系では、モード間の相互作用がないので、各モードが系の端から端まで伝搬してしまうため、バルクでは温度勾配が実現しない。それゆえに熱伝導率も発散してしまう。前者の場合はフーリエモードが、後者では戸田ソリトンが伝搬する。

そこで、不規則性を考慮して、質量がランダムなものから構成されている  $N$  個の 1 次元調和振動子について数値的に考察が行われた [8]。平らでない温度勾配が得られたが、熱伝導率は  $\kappa(N) \sim N^{1/2}$  の振舞いを見せ、熱力学的極限では発散してしまうことがわかった。

そのような中、Casti et al. は ding-a-ling モデルで [9]、Prosen と Robnik は ding-dong モデルで [10]、それぞれ熱伝導率が熱力学的極限でもよく定義されることを数値的に示した。しかし、ding-a-ling モデルは空間的に固定された格子点からの距離に対して調和的に働く粒子と粒子の間に自由運動できる粒子が 1 つあるようなモデルであり、また ding-dong モデルは外場が位置に関して三角関数の形で入っていて、粒子同士が弾性衝突するようなモデルであるため、現実的な絶縁体のモデルとは言いがたいのである。

しかし、実際に非線形なダイナミックスをもつモデルで、フーリエ則を導いたことは価値のことである。この 2 つの系に特徴的なのは、外場が働いていることである。このような局所的なポテンシャルがないときには、運動量が保存するために波数  $k$  の小さいモード(流体力学的モード)が特有な遅い緩和を示す。これは  $k \rightarrow 0$  で周波数  $\omega(k) \rightarrow 0$  の振舞いを記述している分散関係で表されている。実際に衝突よりもゆるやかなポテンシャルで、カオスを示す 4 次の非線形項をもつ FPU- $\beta$  モデルで相互作用するような系に三角関数の形で外場が入っているような系 (FK モデル) でも、正常な熱伝導が実現している [11]。

また、ding-a-ling モデルや ding-dong モデルは強いカオスをダイナミックスに持っているため、そのような視点から様々な系で熱伝導率のシステムサイズ依存性を調べる研究が行われている。それらを表 1.2 に示す。強いカオスをダイナミックスにもつ系においても熱伝導率が発散する振舞いも見られている。正常の熱伝導を示すのにカオスが必要ではあるが、それだけでは不十分である。

表 1.2 での FPU- $\beta$  モデルでの振舞いを線形応答理論の Green-Kubo の公式から説明することが行われている。次の節でこれについて説明する。

## 1.5 Green-Kubo の公式と long-time tails

基礎とする現象論的法則が線形であるとの仮定で、平衡状態の自己相関関数から線形の非平衡輸送係数を導出するのが Green-Kubo の公式である [16, 17]。例えば、熱伝導率は

$$\kappa = \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V k_B T^2} \int_0^t dt' \langle J(0) J(t') \rangle \quad (1.21)$$

のように表される。熱流の相関関数は熱流の揺らぎをはかる量であるから、この式は不可逆過程のエネルギー散逸が熱平衡状態での熱揺動によって表させていることを意味している。

この公式における平衡状態の熱流の自己相関関数を MD シミュレーションで計算することによって、表 1.2 の非平衡 MD シミュレーションの結果と一致するような結果が得られている [12, 13, 14]。式 (1.21) では、熱力学的極限を取っているが、実際にシミュレーションを行っている系の大きさは有限であるため、その効果を考慮しなければならない。Lepri et al. は空間的に異なる位置の局所的な熱流  $j_l(t)$  の自己相関関数  $\langle j_l(t) j_0(0) \rangle$  からエネルギーが伝搬する速度  $v_p$  を計算し、系の端から端まで通過する時間  $Na/v_p$  を求めた ( $a$  は格子間隔)。そしてその時間で式 (1.21) の時間のカットオフをし、 $Na$  よりも大きなサイトからの寄与を取り除いたのである [12]。このようにして求めた熱伝導率  $\kappa_e(N)$  は表 1.2 の非平衡 MD シミュレーションでの熱伝導率のシステムサイズ依存性と同じ振舞いを見せている。このような熱伝導率が熱力学的極限で発散するような系は、系が大きくなればなるほど、波数の小さい流体力学的なモードが長距離に渡って伝搬する。そのために熱力学的極限での熱伝導率の発散が起こるのである。

さらに Lepri et al. は FPU- $\beta$  モデルの熱伝導率のシステムサイズ ( $N$ ) 依存性に対して

$$\kappa(N) \sim \begin{cases} N^{1/2} & : 1 \text{ 次元} \\ \log N & : 2 \text{ 次元} \\ \text{一定} & : 3 \text{ 次元} \end{cases} \quad (1.22)$$

のような示唆をした [12]。これは式 (1.21) の被積分関数である熱流の相関関数の漸近的な振舞いが

$$\langle J(0) J(t) \rangle = t^{-d/2} \quad (1.23)$$

のようになると示唆したことによる。ここで  $d$  は空間次元である。実際は 1 次元では  $N^{0.4}$  のような振舞いが見られており、予想されている指数と違いが見られるがそれについてはまだよくわかっていない。しかし、2 次元では  $\log N$  の振舞いが見られており、予想との一致が見られている [13]。

このような相関関数の遅い緩和は long-time tails と呼ばれており、Alder と Wainwright が剛体粒子系の MD シミュレーションで速度の自己相関関数に対して発見したものである [18]。これに対して、Alder と Wainwright は流体中の微小体積 (粒子 1 つあたりの体積) にのみ速度を与え、他の部分を静止させた初期条件から Navier-Stokes 方程式を数値的に解いた結果、long-time tails は流体中での渦状の集団運動に起因することを示した [19]。また、線形化された Navier-Stokes 方程式から、その他の自己相関関数の漸近的な振舞いが同じように  $t^{-d/2}$  のようになることを解析的に示した [19, 20]。

このようなことから、剛体粒子系に対しても式 (1.22) のような FPU- $\beta$  モデルと同様な熱伝導率のシステムサイズ依存性が見られると予想できる。

## 1.6 研究の目的

熱はエネルギーの一つの形態である。それは巨視的な立場でものを見る熱力学での粗視化によってでてきた概念である。なぜなら、原子、分子レベルで考えれば、エネルギーは個々の粒子が持っている以上のなにもものでもないからである。しかし、全てを微視的な立場で見るのは建設的ではない。というのも、系の自由度が非常に大きくなってしまいうからである。そこで、熱力学はそのような大きな自由度の系からうまく情報を抽出して少数の変数で物事を論じようとしているのである。

Boltzmann 方程式はこういう意味で情報の縮約をしている。しかし、 $N$  粒子系を 1 粒子の分布関数で記述する仕方はうまく情報を抽出しているが、一般に非線形であり、取り扱いが難しい。また、気体のような低密度の系に対してしか適応できない面もある。

しかし、今日の計算機の進歩は目覚しく、 $10^4$  のオーダーもしくはそれ以上の粒子数に対しても計算が実用的に行えるようになってきている。

そこで本研究では、熱化を微視的な視点で見るために、MD シミュレーションで各粒子を時間発展させることによって、 $N$  粒子系を  $N$  粒子系のまま微視的に取り扱いながら、熱化の過程を研究する。具体的には両端に温度の違う熱浴をおいたときの非平衡定常状態でのエネルギー輸送について、熱伝導の基本的な式であるフーリエ則が実現するかを考察した。

対象とする系としては、1.1 節で挙げた剛体粒子系を用いた。その理由は球形という単純な形状でありながら、固相一流体相の 2 つの相を実現するモデルであるので、単純かつ広範囲な適応が行える系であるからである。

具体的な視点として

- 温度勾配の実現
- 熱伝導率のシステムサイズ依存性

の 2 つに着目して研究を行った。

## 第2章 モデルと分子動力学シミュレーション

我々は温度の違う熱浴に両端が接している剛体粒子系の、定常状態でのエネルギー輸送を数値的に考察した。剛体粒子系では、ダイナミックスが等速直線運動と衝突から成り立っており、イベントが時間に対して離散的に起こる。そのため、実際にこの系を数値計算する際には、ニュートンの運動方程式を有限の時間ステップで数値積分をする必要がない。このことは微分方程式を有限の時間ステップで時間発展を求める、“Time-Step-Driven Molecular Dynamics”(TSDMD) とは異なったタイプのアルゴリズムを構築しなければなら

ないことを意味している。このようなタイプのダイナミックスを“Event-Driven Molecular Dynamics”(EDMD)と呼ぶ。

この章では、実際に考察の対象としたモデルについて説明し、その系に対して Event-Driven 型の分子動力学シミュレーションを行う際のアルゴリズムの構築方法について述べる。

## 2.1 モデル

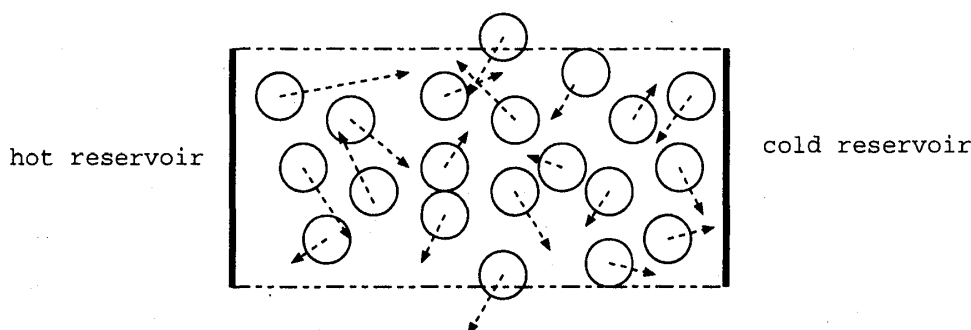


図 2.1: 2次元での考察するシステムの概念図。剛体粒子系の左側に高温熱浴、右側に低温熱浴を置く。

本研究で用いたモデルは同種の多数の剛体粒子からなる系の両端 ( $x = 0, x = L_x$ ) に境界条件として堅い壁を置いた系である。図 2.1 にこの系の模式図を描いた。堅い壁が熱浴の役割を果たしていて、両端の壁の温度が違う場合 ( $x = 0$  が高温  $T_H$  で  $x = L_x$  が低温  $T_L$ ) を考える。1次元では、全ての粒子が直線上に存在しているが、2次元 ( $L_x \times L_y$ ) や3次元 ( $L_x \times L_y \times L_z$ ) に対しては、壁のない方向の境界条件として周期的境界条件を課す。つまり、2次元では、 $y = 0$  と  $y = L_y$  を、3次元の場合はさらに  $z = 0$  と  $z = L_z$  を等しいものとする。これは、器壁の影響をなるべく避けるためである。ここで注意をしなければならないのは、周期的境界条件を課したことにより、角運動量が保存されなくなっている点である。しかし、統計力学的な立場では、角運動量保存は重要ではない。例として、気体が容器の中に閉じ込められているような場合を考えると、器壁の影響で角運動量は保存されないからである。しかし、バルクでは角運動量は保存しているのは言うまでもない。

この系のハミルトニアンは

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2} + \sum_{j \neq i} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) + H_B \right) \quad (2.1)$$

と書くことができる。ここで  $N$  は粒子数であり、各粒子の質量は1とした。このことによる一般性は失われていない。

このハミルトニアンの3番目の項である、 $H_B$  が熱浴との相互作用を表している。その結合の仕方として、温度  $T$  の熱浴に接した部分系が平衡状態を実現したときのことを考

える。この時、部分系のバルクでの速度分布関数は温度  $T$  の Maxwellian であるから、そのときの器壁に入射もしくは出射していく流れは

$$f(v_x, \dots) = \frac{1}{T} (2\pi T)^{\frac{d-1}{2}} |v_x| \exp\left(-\frac{v_x^2 + \dots}{2T}\right). \quad (2.2)$$

のような形をしている ( $d$  は空間次元)。我々はシミュレーションでもこのことを確かめた。部分系が温度  $T$  の熱浴と相互作用したことにより、バルクでは温度  $T$  の Maxwellian、器壁では式 (2.2) のような分布になっていることから、非平衡状態においても熱浴の堅い壁のところで、式 (2.2) のような分布を課すことは妥当であろう。そこで熱浴と粒子との相互作用として、壁に入射する速度に無関係に、温度が  $T_B, T_L$  で式 (2.2) の分布になるように、出射速度を決めるような確率的な条件を課すことにする。詳細は 2.2.2 章で述べる。

また、バルクでは粒子間の弾性的な相互作用が瞬間的に起こる。この衝突の前後の速度は、衝突前の 2 個の粒子  $i, j$  の速度と衝突時の相対的位置だけで決まり、そのポテンシャルは、

$$V(r) = \begin{cases} \infty & (r \leq 2\sigma) \\ 0 & (r > 2\sigma) \end{cases} \quad (2.3)$$

と書ける。ここで、 $\sigma$  は粒子の半径である。詳細は 2.2.1 章で述べる。粒子間の距離が半径の 2 倍よりも大きいときはポテンシャルが 0 であるから、粒子は等速直線運動する。

このようにこのモデルは、等速直線運動と粒子間の衝突と熱浴との相互作用から、ダイナミクスは成り立っており、系の一辺の大きさ  $L_i$  ( $i = x, y, z$ ) や、熱浴の温度  $T_B$ 、粒子の個数  $N$  を変えることによって、様々な状態について、シミュレーションを行い、考察することができる。

## 2.2 Event-Driven 型分子動力学シミュレーション

前の節で述べた、3 種類のダイナミクスのうち、粒子間の衝突と熱浴との相互作用は全て瞬間的に行われるため、有限時間の時間ステップ  $\Delta t$  ごとに数値積分してダイナミクスを支配している方程式を解く必要がない。そのため、EDMD 特有のアルゴリズムを組む必要がある。

そこでここでは、まず、2 つのイベントの計算について詳細に説明した後、ダイナミクスを進める際のアルゴリズムの工夫について説明する。

### 2.2.1 粒子間衝突の計算

衝突というイベントを行う上で計算しなければならないことは、衝突までに粒子が等速直線運動する時間  $t_c$  と粒子  $i, j$  の速度  $\vec{v}_i, \vec{v}_j$  が衝突によって速度  $\vec{v}_i, \vec{v}_j$  がどのように変わるかの 2 つある。

まず、位置座標の時間発展は衝突が起こらない限り粒子は等速直線運動をするので、位置座標  $\vec{r}_i(t)$  は

$$\vec{r}_i(t) = \vec{r}_i(0) + \vec{v}_i \times t \quad (2.4)$$

となる。ここで  $\vec{r}_i(0)$  は前回イベントが起きたときの座標で、 $t$  は前回イベントが起きたときから現在までの時間である。

次に、衝突する時間の求めよう。相対位置を  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ 、相対速度を  $\vec{v}_{ij} = \vec{v}_i - \vec{v}_j$  とし、 $b_{ij} = \vec{r}_{ij} \cdot \vec{v}_{ij}$  を定義する。衝突の瞬間は次の式が成り立っているので、

$$|\vec{r}_i(t_c) - \vec{r}_j(t_c)| = 2r \quad (2.5)$$

式 (2.4) と式 (2.5) から、

$$t_c = \frac{-b_{ij} - \sqrt{b_{ij}^2 - |\vec{v}_{ij}|^2(|\vec{r}_{ij}|^2 - 4r^2)}}{|\vec{v}_{ij}|^2} \quad (2.6)$$

が導き出せる。

衝突後の速度は、運動量保存則とエネルギー保存則から

$$\vec{v}_i' = \vec{v}_i - \frac{b_{ij}}{4r^2} \vec{r}_{ij} \quad (2.7)$$

$$\vec{v}_j' = \vec{v}_j + \frac{b_{ij}}{4r^2} \vec{r}_{ij} \quad (2.8)$$

となる。

このように、衝突というイベントを行うには、衝突する2つの粒子  $i, j$  に対して、相対位置  $\vec{r}_{ij}$  と、相対速度  $\vec{v}_{ij}$ 、 $b_{ij}$  の3つから、衝突時間  $t_c$  と衝突後の速度  $\vec{v}_i', \vec{v}_j'$  を計算すればよいことがわかる。

## 2.2.2 熱浴との相互作用の計算

ここでも同様に熱浴の壁に衝突するまでの時間と衝突後の速度の2つを計算する。このとき、熱浴の壁と衝突するまでに他の粒子とは衝突しないものとする。

熱浴の壁は  $x = 0$  と  $x = L_x$  の2ヶ所にあるため、衝突する粒子  $i$  の速度の  $x$  成分  $v_{xi}$  の符号によってどちらの壁に衝突するかが判定でき、衝突する時間は

$$t_B = \frac{x_B - x_i(0)}{v_{xi}} \quad (2.9)$$

となる。 $x_i(0)$  は前回イベントが起きたときの粒子  $i$  の  $x$  座標で、 $x_B$  は

$$x_B = \begin{cases} \sigma & (v_{xi} < 0) \\ L_x - \sigma & (v_{xi} > 0) \end{cases} \quad (2.10)$$

となるように取り、熱浴と衝突するときの粒子の  $x$  座標である。これがどちらの壁に衝突するかの判定条件にもなっている。

次に衝突後の速度であるが、3次元の場合、式 (2.2) は

$$f(v_x, v_y, v_z) = \phi(v_x) \psi(v_y) \psi(v_z) \quad (2.11)$$

$$\phi(v) = \frac{1}{T_B} |v| \exp\left(-\frac{v^2}{2T_B}\right) \quad (2.12)$$

$$\psi(v) = (2\pi T_B)^{-1/2} \exp\left(-\frac{v^2}{2T_B}\right) \quad (2.13)$$

のように変形できる。式 (2.11) は、1 次元では  $f(v_x) = \phi(v_x)$ 、2 次元では  $f(v_x, v_y) = \phi(v_x)\psi(v_y)$  のようになる。式 (2.11) を見ると、変数分離がなされているため、このような分布に従うような衝突後の速度を生成するには各自由度ごとにべつべつに作り出せば良い。

まず、 $v_x$  であるが、 $\phi(v_x)$  には逆関数法と呼ばれる方法が適用できる。

$$\begin{aligned} y &= \int_{v_x}^{\pm\infty} \phi(v'_x) dv'_x \\ &= \exp\left(\frac{-v_x^2}{2T_B}\right) \end{aligned} \quad (2.14)$$

$v_x$  の符号はどちらの熱浴と相互作用するかで変わって来て、 $x = 0$  の高温側では正、 $x = L_x$  の低温側では負にならないと壁を通り越してしまう。積分区間の  $\pm\infty$  も同様である。このとき、 $v_x$  と  $y$  は 1 対 1 に対応しているため、 $y$  を生成した後、式 (2.14) の逆関数

$$v_x = \sqrt{-2T_B \log y} \quad (2.15)$$

に  $y$  を代入することによって、式 (2.12) のような分布の  $v_x$  が生成できるのである。 $y$  は  $v_x = 0$  のとき 1、 $v_x = \pm\infty$  のとき 0 となっているため、 $y$  の生成には区間  $(0, 1)$  の疑似一様乱数を用いればよい。

2 次元以上の系に対しては、 $x$  軸と垂直な方向の分布関数 (2.13) はガウス分布になっているので、中心極限定理

$$v = (U_1 + U_2 + \cdots + U_n - \frac{n}{2}) / \sqrt{\frac{n}{12}} \quad (2.16)$$

を利用して、期待値 0、分散 1 の標準正規分布を作った後、 $\sqrt{T_B}$  を掛けて、 $\psi(v)$  を生成した。 $U_i$  は区間  $(0, 1)$  の疑似一様乱数である。本研究では、 $n = 12$  で行った。 $x$  軸と垂直な方向に対しては、出射速度に符号の制限がないのでこのままでよい。

このように、熱浴との相互作用というイベントも、瞬間的に行われるものとして行った。

### 2.2.3 衝突時間の保存による衝突の再計算の効率化

この研究で行う、EDMD はイベントごとに時間を進めて行き、そのイベントは前の 2 節で述べた、粒子間衝突と熱浴との相互作用の 2 つである。実際には、全粒子に対して起こり得るイベントのうち、最も早く起こるイベントだけを行って、そのイベントに関係ない粒子は、イベントが起こるまでの時間だけ、等速直線運動で位置を動かすのが最も原始的で単純な方法である。しかし、それでは、各イベントごとにかかる計算量は

$$\begin{cases} \text{粒子間衝突} & : N C_2 = N(N-1)/2 \\ \text{熱浴との相互作用} & : N \end{cases} \quad (2.17)$$

となり、1 イベントにかかる計算量は粒子数  $N$  の増大に伴い、 $O(N^2)$  で増大してしまう。このままでは大規模計算には適さないので工夫が必要である。そこで第一の高速化の手法として、粒子ペアまたは粒子と熱浴のペアの未来に起こる衝突時間についてあらかじめ



めリストに保存しておく、Event List を作成する方法をとり入れる。そうすると、イベントに関係した粒子のみについて衝突時間を計算しなおし、その他の粒子についてはリストに保存しておいたものを利用すれば、再計算の手間が省かれ、再計算にかかる計算量も

$$\begin{cases} \text{粒子間衝突} & : 2 \times (N - 1) - 1 \\ \text{熱浴との相互作用} & : 2 \end{cases} \quad (2.18)$$

$O(N)$  となり、計算がかなり効率的に実行できる。これは歴史的に見てもかなり早い時期から用いられて来た手法である [21]。1次元の場合には、衝突する粒子は両隣の2つの粒子しかないので、一つの粒子に対して、左側(もしくは右側)のみをイベントとして考慮すればよい。その際、 $x = L_x(x = 0)$  の熱浴も一番近い粒子とのイベントを考慮すれば、つじつまが合う。その際にかかる計算量は、

$$\begin{cases} \text{一番最初のイベント} & : N + 1 \\ \text{再計算} & : 2 \end{cases} \quad (2.19)$$

のようになる。

次に考えることはどのくらいのサイズのリストを作れば良いかである。全てのイベントをリストに保存しておく方法が第一に考えられ、このリストを Multiple-Event Time List と呼ぶことにする。この方法は発想は単純であるが、各粒子がイベントを起こす可能性のある場合の数が毎回一定ではないため、Event List のサイズを評価しなければならない。さらに、リストに保存したイベントのうち、実際に起こるイベントは少ししかなく、実際のイベントとは全く関係なく更新されてしまうものが多く、無駄が多いのは明らかである。

そこで、イベントを進めるたびに更新されるリストの数はできるだけ少なくしたい。Event List をうまく削減することは、大幅な計算量の削減につながることになる。

Event List の大きさを削減する方法として、志田ら [22] は各粒子に対して2個のイベントをリストに保存する方法を提案した。また、Lubachevsky [23] らは、各粒子  $i$  に関する最も小さい衝突時間のみを Event List に保存する方法を提案し、リストの大きさを  $N$  に大幅に削減した。Allen et al. [24] も同様なやり方をその著書のプログラムで表現している。このリストのことを Single-Event Time List と呼ぶことにする。Single-Event Time List は Multiple-Event Time List に比べて、大幅なメモリの節約になると同時に、そのデータ構造の単純さから、Event List の中から最小の時間を探索することがより容易に行うことができ、効率性が増すというメリットがある。

しかし、各粒子に対して、最小の衝突時間だけを Event List に残すという Single-Event Time List の方法は実は情報の削減をしすぎており、Event List の更新の際に、衝突とは関係のない粒子に関してもイベント時間の再計算をしてしまうという欠点がある。

それに対して、Marín et al. は Event List に対して Local Minima Algorithm(LMA) という手法を提案した。これは、Multiple-Event Time List を設けておき、実際に、Event List の中から、最小の衝突時間を探索するときに各粒子に対して最小のイベントだけを取り出して、その  $N$  個の中から、次のイベントを探し出す方法を提案した。彼らの論文 [25] では、上の2つの方法と比べて、LMA のほうが演算効率が優れていることが示されている。

しかし、本研究では、実際にプログラムをコーディングする際の単純さ、容易さを考慮して Single-Event Time List の方法を用いて、シミュレーションを行った。

## 2.2.4 空間をセルに区切る方法

Event List の登録の方法に Single-Event Time List を用いたため、更新時に再計算する粒子のペアもしくは粒子と熱浴のペアの数はそのままでは、(2.17) のままになり、依然として計算量は粒子数の増大とともに  $O(N^2)$  となってしまう、大規模計算には向かない。そこで、考慮する粒子の数をいかに減らすかをここでは考える。

粒子ペアはお互いの距離が短い程、衝突時間が短くなるので、この性質に着目して、考慮する粒子ペアや粒子と熱浴のペアはごく近傍の粒子のみに限定するのが妥当であることがわかる。粒子ペアの数が削減できれば、その結果として計算すべきイベントの量が削減でき、効率性が増す。これは、1 粒子当たりに計算すべきイベントを出来るだけ少なくすることに相当する。

Erpenbeck et al. [27] は EDMD シミュレーションを行う際に、系を小さなセルに分割するやり方を提案した (Subcell Method)。この時、小さなセルの一辺は粒子の直径よりも大きくとる。考慮する粒子ペアは分割したセルに所属している粒子と、隣接するセル (2 次元では 8 個、3 次元では 26 個) に所属する粒子のみである (Linked Cell Method (LCM)) [28, 29]。この方法は、計算量が  $O(N^2)$  から  $O(N)$  となるため、大規模計算をする際、効率性を上げるために良く利用される方法である。

Erpenbeck et al. [27] や Rapaport [30] はこの Subcell Method に基づいてアルゴリズムを発展させた。それは系をセルに分割して LCM による Link List を作成して、それに登録されている粒子ペアを考慮して衝突する時間を計算しただけでなく、今いるサブセルから隣のサブセルへ移るまでの時間も計算しておき、それもイベントとしてみなすというものである。我々の研究の対象である系で起こる、熱浴と粒子の相互作用もこのように考えれば拡張できる。このアイデアを元に最近でもアルゴリズムの開発が行われている [22, 23, 25, 26, 31]。

LCM は、粒子直径よりも大きな一辺で系を分割しているため、サブセル内には何個の粒子が入るかわからず、サブセル内の粒子には Link List を作らなくてはならない。そこで、隣接粒子を最も効率よく探す方法として、ソフトコア系 MD で提案された Exclusive Particle Grid Method (EPGM) を拡張した方法がある。この拡張のもととして、Buchholtz and Pöschel [32] と、Form, Ito and Kohring [33] にある。

EPGM は 1 つのサブセルに最大 1 粒子だけを入れておく方法である。ここで、Subcell Method と区別するために、EPGM におけるサブセルのことをグリッドと呼ぶことにする。

このときのグリッドの長さは

$$\begin{cases} \sigma < l_g < \sqrt{2}\sigma \equiv l_{max} & (2 \text{ 次元}) \\ \sigma < l_g < \frac{2}{\sqrt{3}}\sigma \equiv l_{max} & (3 \text{ 次元}) \end{cases} \quad (2.20)$$

となるようにとる。実際には、グリッドは大きければ大きい程、粒子の入っていないグリッドが少なくなるため、効率的である。また、グリッドの辺の大きさは違っていてもよいので、グリッドの数  $n_{gi}$  グリッドの長さ  $l_{gi}$  は ( $i = x, y, z$ )、

$$n_{gi} = \text{INT}(L_i/l_{max}) + 1 \quad (2.21)$$

$$l_{gi} = L_i/l_{gi} \quad (2.22)$$

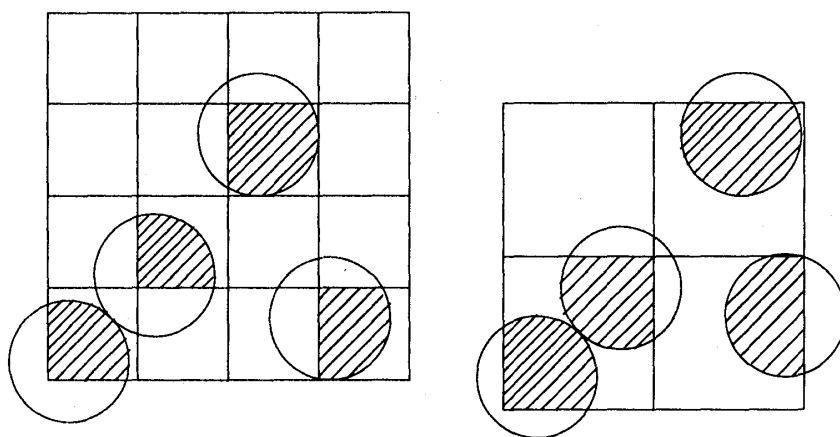


図 2.2: EPGM によるグリッド。左側の図はひとつのグリッドに最大一つの粒子が登録されている。右側の図はあるグリッドには2つの粒子が登録されていて、間違ったグリッドのとり方をしている。

のようにとればよい。このときのグリッドの総数  $n_g$  は、

$$n_g = \prod_{i=1}^d n_{g_i} \quad (2.23)$$

となる。これで、粒子の連続的でランダムな配置が格子にマッピングされたため、隣接粒子の特定や取り扱いが容易になる。

高密度領域では、EPGM のアイデアがそのまま使える。つまり、ある粒子とのイベントを計算する候補として、その粒子のあるグリッドを中心に2次元では25個の隣接する正方形(3次元では125個の隣接する立方体)を形成するグリッドのみを考え、そのグリッド群(マスクと呼ぶ)に登録されている粒子を探索し、その衝突時間を計算する。高密度では、そのマスクの中に十分多数の粒子が存在するため、考慮する粒子のペアとしては十分であり、最適化される。つまり、本当に必要な粒子のみ衝突時間を計算しており、計算効率が上がるのである。この時のマスクは最小の大きさとなっているため、このマスクを MIN. と呼ぶことにする。これが最小のマスクであることは次の節で述べる。

次に、低密度領域であるが、この場合、MIN. のマスク内には、ほとんど粒子が登録されていないため、マスクの外の粒子ペア、または粒子と熱浴のペアのイベントが本当は起こる可能性が生じてきてしまい、計算が破綻することが起こりうる。

そこで、M.Isobe は EPGM のアイデアをさらに拡張した [34]。それは計算の破綻を防ぐためにより大きなマスクを導入するというものである。

LCM では、通常、粒子位置の大まかな登録をすませ、その後、その大まかな登録を参考にしながら半径  $r_{NL}$  内にある粒子を Neighbour List に登録するプロセスを踏んでいる。しかし、EDMD の場合、連続ポテンシャルのように、正確な等方性が要求されているわけではないため、Neighbour List の形は正確な円である必要がない。そこで、Neighbour List として、格子上のグリッドを円で近似したマスクを考えればよいことになる。格子点を円で近似するには、コンピューターの離散空間に連続の円を描くアルゴリズムを用いれば

よい。このように密度に応じて適時マスクの大きさを変えることにより、計算の破綻を回避出来るとともに、効率的な計算を行うことが出来る。

このマスクを拡張する方法を Extended Exclusive Particle Grid Method (EEPGM) と呼ぶ [34]。

実際に EEPGM を使ってコードを作成する時は、マスクの形があらかじめわかっているため、注目しているグリッドを中心にした相対的なポインタを使って、隣接グリッドを探索して行けばよい。

## 2.2.5 衝突候補の効率的検索法

前節で述べた EEPGM をイベントごとに更新して計算を進めても、全ての粒子を考慮するよりはるかに効率的であるが、イベントに関与した粒子を中心に置いたマスクに入っていない、大部分の粒子に対しては同じ計算をすることになるため、無駄が多い。そこで、EEPGM を基本にしてさらなる効率化を考える。

前節でも少し述べたが、Neighbour List (NL) [35] の方法を利用する。LCM+NL の方法では、まず、LCM でサブセルに分割した後、粒子を Link List に保存する。そして、NL を作成する際には、半径  $r_{NL}$  の中に入る粒子を Link List から探しだし、NL に登録しなおすという、2 度に渡るリストの作成がある。それに対して、EEPGM の方法では、グリッド内に粒子が最大 1 つしか入ってこないため、グリッドにマッピングした時点ですでに NL の登録が完了しているのである。なぜなら、NL は、マスクの形のポインタを使って粒子があるかないかをグリッドごとに判定していけばよいからである。

ある時間  $t_{NL}$  内ではマスク内に所属する粒子のみから衝突時間を計算するようにする。そして、時間  $t_{NL}$  が経過した後には、再び、EEPGM を行ってグリッドへの再登録をして、同様の事を繰り返す。そうするには、 $t_{NL}$  内では、マスクの外から入って来る粒子との衝突が絶対に起こらないように、うまく  $t_{NL}$  を選んでやる必要がある。それがうまくできていないと、実際には起こるイベントを勘定し忘れ、再び EEPGM を行ったときには、粒子間距離が半径の 2 倍以下になることが生じてしまい、負の衝突時間が発生してしまう。また、粒子同士がすりぬけてしまうことも発生し、その場合は、負の衝突時間は発生しないが、明らかなミスである。このような事が起こらない最小のマスクが MIN. である。

$t_{NL}$  の選び方として、EEPGM の終了時に系内で最も速い速度で運動する粒子の速度を探索し、保存しておく。そして、注目した粒子とマスク外からの粒子がともに最大速度で運動していて、それらが正面衝突をするときに費す時間  $t_{min}$  を求める。ここで、 $t_{NL} = t_{min}$  としておけば、 $t_{min}$  内では、マスク外からの粒子が衝突するというイベントは決して起こらない。よって、 $t_{min}$  内ではマスク内の粒子のみを考慮すればよいことになる。 $t_{min}$  を求めるには、マスク外の領域とマスクの中心のグリッドまでの最短距離  $r_{min}$  が必要であるが、それは、マスクの幾何学からすぐにわかる。

$$t_{min} = \frac{r_{min} - 2\sigma}{2v_{max}} \quad (2.24)$$

MIN. の時には、 $r_{min} = 2l_{gi}$  となり、 $t_{min}$  は負にならない。しかし、これよりも小さいマスクでは、 $t_{min}$  は負になってしまう。この  $t_{min}$  内では、衝突が起こった際、衝突に関与

した粒子の存在するグリッドを中心としたマスクに対してだけ、イベントの再計算をすればよい。この再計算にかかる計算量は  $O(1)$  である。これらの一連の方法を Dynamical Upper Time Cut-Off(DUTC) と呼ぶ [34]。

このように、EEPGM を用いることによって、イベントの無駄な計算をしないですむようになる。また、Event List として EEPGM と SETL、さらに DUTC を採用することにより、再計算での無駄な計算を減らすことが可能となるのである。

## 第3章 非平衡状態の記述

この章では、非平衡定常状態で熱力学量をどのように定義するかについて説明する。実際に本研究で用いた剛体粒子系に対して、各時刻での空間的に分布する物理量を定義し、その長時間平均をとることによって、非平衡定常状態での熱力学量を求める方法について具体的に述べる。

### 3.1 局所平衡仮定

非平衡状態に対して、熱力学では、系を部分系に分けて各部分に対して熱力学量を定義する。つまり、単位質量当たりの物理量、ならびに示強パラメータが空間分布していると考える。非定常状態の場合は、さらに時間的に変動する量を考える。そして、これらの部分系の熱力学量が平衡熱力学での関係式で関係づけられると仮定する。これを局所平衡仮定と呼ぶ。

具体的に、これから考察する熱伝導の場合を考えると、温度はまず、熱平衡状態で定義され、温度分布は局所平衡を仮定し、エネルギー密度  $u(\mathbf{r}, t)$  は局所温度  $T(\mathbf{r}, t)$  に熱平衡状態での関数形で依存するとして、導入される。

統計力学でも同様の手順を踏む。系を部分系に分け、各部分に対して定義される熱力学量が平衡統計力学で微視的に定義されるものと同様に定義されたと考える。上の例で考えると、系内部の位置  $\mathbf{r}$  にあり、巨視的には十分小さいが微視的には非常に大きな体積をもつ部分系  $d\mathbf{r}$  が時刻  $t$  に他の残りの系を熱浴として熱平衡状態にあると仮定すれば、その部分系の状態は温度  $T(\mathbf{r}, t)$  のカノニカル集合で表され、それに対応する密度行列は

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}, t) \propto \exp\{-\beta(\mathbf{r}, t)\hat{H}(\mathbf{r})d\mathbf{r}\} \quad (3.1)$$

のような形をもつであろう。ここで、 $\beta(\mathbf{r}, t) = (k_B T(\mathbf{r}, t))^{-1}$  で、 $\hat{H}(\mathbf{r})$  はハミルトニアン密度である。

このときに、部分系の大きさとしては、系を構成する粒子間の相互作用の有効距離に比べてはるかに大きくなくてはならない。そうでないと、部分系間の相互作用のエネルギーが部分系自身のエネルギーに比べて無視できなくなってしまうからである。

実際に本研究で用いた系について具体的に考えて行くと、剛体粒子系において、部分系の体積  $d\mathbf{r}$  の基準になる量は平均自由行程である。平均自由行程と同程度の大きさに部分

系の大きさをとると、隣の部分系の粒子や熱浴との相互作用によって、流出入するエネルギーが部分系自身のエネルギーに比べて無視できなくなる。よって、平均自由行程よりもはるかに大きな部分系に分けるのが望ましい。

また、本研究で用いた系は時間とともに定常状態に向かう。定常状態では各部分系に対して定義される熱力学量も時間に対しては定常になり、揺らぎが存在するのみである。よって、統計量を求めるのに、集団平均ではなく、長時間平均をとることが可能である。

そこで、1粒子速度分布関数を各部分系に対してMDシミュレーションで求めてみた。本当なら、部分系間で粒子の出入りがあるため、密度行列は式(3.1)のような形ではなく、

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}, t) \propto \exp(-\beta(\mathbf{r}, t)\{\hat{H}(\mathbf{r})\mathbf{dr} - \mu(\mathbf{r}, t)\hat{N}(\mathbf{r}, t)\}) \quad (3.2)$$

のような、他の系を粒子浴ともみなし、温度  $T(\mathbf{r}, t)$ 、化学ポテンシャル  $\mu(\mathbf{r}, t)$  のグランドカノニカル集団と考えなければならない。しかし、ここではある部分系に対して、速度分布関数を長時間平均で求めており、 $\exp(-\mu\hat{N})$  の項や  $\exp(-\beta\hat{H})$  のうち、粒子の位置  $\mathbf{r}_i$  を含む項は積分されており、

$$\rho' = \exp(-p^2/2) \quad (3.3)$$

の形のなったものである。 $L_x = 10.0$ 、 $L_y = 1.0$  の2次元系に対して、 $x = 1.0$  から、 $x = 2.0$  の部分系に対して、1粒子速度分布関数を  $v_x$  と  $v_y$  の項に分離してシミュレーションで求めたものを図3.1に示す。破線はMaxwellianでfittingしたものである。Maxwellianでよく近似されており、1粒子速度分布関数は式(3.3)のような、平衡状態での1粒子速度分布関数で近似するのがよいことがわかる。

平均自由行程  $l$  は、粒子の半径  $r$  と、個数密度  $n$  だけから決まって来て、

$$l = \begin{cases} (4rn)^{-1} & (2 \text{ 次元}) \\ (4\pi r^2 n)^{-1} & (3 \text{ 次元}) \end{cases}$$

となるが、この系では、両端の熱浴の温度が違うために密度が空間

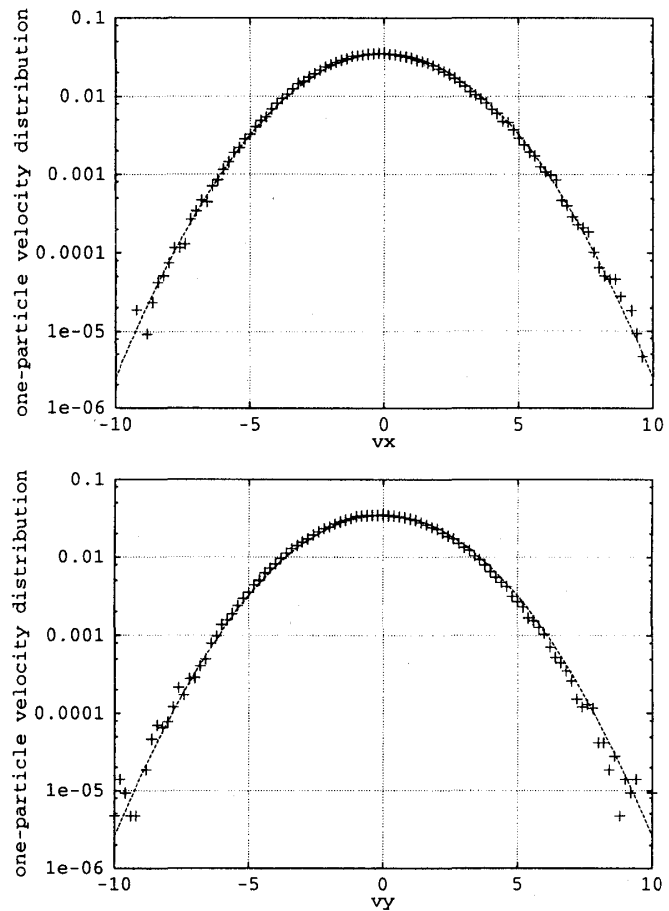


図3.1: 1粒子速度分布関数。上の図が  $v_x$  の1粒子分布関数。下の図が  $v_y$  の1粒子分布関数。 $L_x = 10.0$ 、 $L_y = 1.0$  の2次元の系に対して、 $x = 1.0$  から  $x = 2.0$  の部分系に対して長時間平均をとったもの。破線はMaxwellianでfittingしたものである。

的に一様にはならない。ここでは、両端の熱浴の温度が等しく、平衡状態にあるときの密度、および、平均自由行程を基準に考えることにする。すると、この例では、平衡状態では、 $l = 0.15$  となり、平衡状態の平均自由行程の数倍程度の大きさを一辺とする部分系で考えたことになる。この程度の大きさの部分系に対しても局所平衡仮定がよい近似であることがわかる。

### 3.2 瞬間的力学変数と熱力学量

この節では、式 (3.2) のような局所平衡を仮定した上で、MD シミュレーションからどのように実際に熱力学的量を求めるかを説明する。

非平衡状態における空間的、時間的に分布する熱力学的量を求めるには、なんらかの平均操作を行う必要がある。それには、時刻  $t$  における、瞬間的な量を求め、各  $t$  について、位相空間平均を求めるのが統計力学的に最も一般的な方法であろう。また、定常状態においては、長時間平均で代用することが可能である。しかし、位相空間平均によって、定義するのは実際的ではない。というのも、体系が時間とともに変化するため、位相空間平均を規定する変数の選び方が自明でなくなるからである。その際に、物理量を 2 種類のカテゴリーに分けて考えるのが便利である。

第一のカテゴリーは、力学変数で、各瞬間の粒子の座標  $q$  と運動量  $p$  の組みによって表される時間変化する関数である。このような変数として、質量、運動量、エネルギーのみならず、それらの流速も含まれる。その中で、体積要素  $dr$  あたりの巨視的な質量  $\rho dr$  や運動量  $p v dr$  は、体積要素内にある個々の粒子の質量や運動量の単純な和として与えられるが、エネルギーや圧力テンソルは 2 粒子以上の粒子間に働くポテンシャルの寄与を含むため、単純な和では書くことができない。

第二のカテゴリーは、熱力学状態についてギブスの統計的定義に基づいており、位相空間の体積から定まるエントロピーの寄与を含むものである。熱力学的エントロピーもこれに含まれるため、エントロピー的変数と呼ぶことにする [36]。自由エネルギーもこのカテゴリーに分類される。

エントロピー的変数はまさに位相空間によって定義されているため、非平衡状態に対して計算するのは困難である。しかし、力学変数は、体積要素あたりに定義されているため、各瞬間に対して計算することが可能である。以下で、力学変数について具体的に説明する。

力学変数のうち最も基本的なものは、ミクロな速度分布関数のモーメントとして表される量である。ゼロ次のモーメントは質量密度  $\rho$  に、1 次のモーメントは運動量  $p$  に、2 次のモーメントはミクロな速度の平均値のまわりの揺らぎを与えるもので、平衡状態では熱力学的温度  $T$  に、それぞ

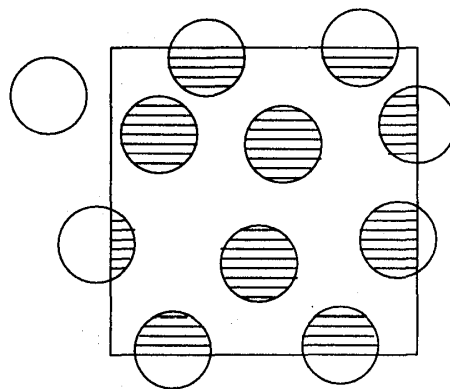


図 3.2: 各部分系での力学変数。部分系全体での量が力学変数の場合、その部分系に属する粒子 (斜線部分) の和で与えられ、各瞬間に対して計算が可能である。

れ、比例する。この温度の定義は熱平衡状態での定義であるが、1粒子あたりの自由度  $f$  の系における速度の平均値からの相対的な2次のモーメントにたいして、 $\langle p^2/m \rangle = f k_B T$  が全ての古典的熱平衡系に対して成り立つことから、力学的な温度の定義として、非平衡状態に対しても採用するのは妥当であるように思われる。実際に本研究で考察した系に対する、MD シミュレーションによる温度の計算もこのように行ったが、それに対しては4.3節で詳しく考察する。

エネルギーや圧力はミクロな速度分布関数のモーメントとしては単純には表せない。しかし、エネルギーはミクロでも定義されている量であるため、体積要素内の粒子について総和をとればよいのは明らかである。

圧力  $p$  は、ビリアル定理を用いて計算する。平衡状態であるときはカノニカル分配関数を体積微分し、境界条件を立方体で考えると、

$$PV/Nk_B T = 1 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} / (f N k_B T) \quad (3.4)$$

のように求まる。ここで、 $N$  は全粒子数、 $\mathbf{r}_{ij}$  は粒子  $i$  と粒子  $j$  の相対位置ベクトル、 $\mathbf{F}_{ij}$  はポテンシャルによる粒子間の相互作用  $V(\mathbf{r}_{ij})$  を用いて、 $\partial V(\mathbf{r}_{ij})/\partial \mathbf{r}_{ij}$  と表すことのできる、粒子間の力である。

しかし、非平衡状態に対しては、カノニカル分配関数に変わりうる便利な解析的表現がないため、力学的な平均を用いた別のビリアル定理を使わなくてはならない。それは、1粒子の運動方程式  $\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_{ij}$  の両辺に  $\mathbf{r}_i$  を掛けて、全粒子について総和をとり、長時間平均をとるものである。

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \dot{\mathbf{p}}_i \right\rangle_{time} &= \left\langle \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{d}{dt} (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{p}_i) - \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \mathbf{p}_i \right\} \right\rangle_{time} \\ &= - \left\langle \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \mathbf{p}_i \right\rangle_{time} \\ &= - \left\langle |\mathbf{p}_i|^2 / m \right\rangle_{time} = \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle_{time} \end{aligned} \quad (3.5)$$

そして、力  $\mathbf{F}_i$  を圧力テンソルとして表される外部からの力と粒子間の相互作用による内部の力とに分類して書くと、

$$-Nk_B T I = -PV + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \quad (3.6)$$

のようになる。ここでは、長時間平均をとっているため、式(3.6)の左辺は単位テンソル  $I$  になっている。この式はカノニカル集団から求めたビリアル定理と比較すると、非平衡状態においても温度を速度分布関数の2次のモーメントで定義することが妥当であることの現れと言える。しかし、この方法は長時間平均をとっているため、本研究で考察する定常状態に対しては有効であるが、過渡的非平衡状態の問題に対しては非常に不便である。

このように、各瞬間に各体積要素内の粒子の座標  $q$  と運動量  $p$  の組みで表せるような変数を瞬間的力学変数と呼び、非平衡状態に対しても、各集団に対して、簡単に求めることができる。



## 第4章 結果

この章では、両端に温度の違う熱浴をつけた剛体球系の MD シミュレーションを行った結果を示す。この章以降では次にあげるパラメーターは共通に使用する。

$$\left\{ \begin{array}{ll} N & : \text{粒子数} \\ \sigma & : \text{剛体球の半径 (0.1 で固定)} \\ m & : \text{粒子の質量 (1 で固定)} \\ L_i & : i \text{ 軸方向の系のサイズ } (i = x, y, z) \\ T_H & : x = 0 \text{ にある高温熱浴の温度} \\ T_L & : x = L_x \text{ にある低温熱浴の温度} \\ \rho_e & : \text{平衡状態での系の密度} \end{array} \right.$$

これ以外のパラメータは適時、定義する。

3.2 節で述べたように、定常状態の熱力学的量は、瞬間的力学変数の長時間平均で求めることが可能である。また、部分系での定常状態の熱力学的変数は、その部分系に属する粒子についての長時間平均で求める。そこで、これ以降の章では、部分系  $dr$  に所属する粒子についての和と  $\Delta t$  ごとの離散時間での  $n$  ステップでの長時間平均をそれぞれ

$$\sum_{i=1}^N \int_{dr} d\mathbf{r}' \delta(\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}') \equiv \sum_{dr} \quad (4.1)$$

$$\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n A(t_k) \equiv \langle A(t) \rangle_t \quad (4.2)$$

と略記することにする。

### 4.1 流れ

1.2 節でも述べたが、システムサイズ程度の領域に渡らないにしてもセミマクロな領域で、流れが存在すると、ランダムな過程による熱エネルギーの輸送について述べている、本来の意味でのフーリエ則とはちがったエネルギー輸送が起こっていることになる。流れがあるときの熱流  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$  は

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = h(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) - \kappa \nabla T(\mathbf{r}, t) \quad (4.3)$$

のように粒子の(セミ)マクロな流れによってもエネルギーが輸送される。そこで、ここでは系内に流れがあるかを調べた。表 4.1(a) にそのときのパラメータを示す。

流れを調べるのに、系をいくつかの部分系に区切って、各部分系での速度の長時間平均を測定した。速度は 3.2 節で述べたように各瞬間で定義されるものであるから、定常状態の各部分系の速度場の長時間平均は

$$\langle \mathbf{v}(\mathbf{r}) \rangle_t = \frac{\langle \sum_{dr} \mathbf{v}_i(t) \rangle_t}{\langle \sum_{dr} \rangle_t} \quad (4.4)$$

のように求めることができる。部分系の位置  $\mathbf{r}$  は部分系の中心の位置で表すことにする。

	$N$	$L_x$	$L_y$	$L_z$	$T_H$	$T_L$	$\rho_e$
(1)	40	2.5					
(2)	80	5.0	1.0	—	12.0	4.0	0.52
(3)	160	7.5					
(4)	40	10.0					
(5)	80	20.0	1.0	—	12.0	4.0	0.13
(6)	160	30.0					
(7)	128	2.0					
(8)	256	4.0	1.0	1.0	18.0	6.0	0.36
(9)	384	6.0					

(a) 系内の流れを調べたときのパラメータ。上の6つが2次元の場合で下の3つが3次元の場合。

$\Delta x$	$\Delta y$	$\Delta z$	
0.5	0.5	—	
0.25	1.0	—	2 次元
1.0	0.25	—	
0.5	0.5	0.5	
0.25	1.0	1.0	3 次元
1.0	0.25	1.0	
1.0	1.0	0.25	

(b) 部分系のとりかた

表 4.1: 系のパラメータと部分系のとりかた

ここで、平均の衝突時間よりも数十倍程度大きい時間ステップ  $\Delta t = 1.0$  ごとに  $10^4$  個の時間で長時間平均をとった。また、部分系のとり方としては2次元では長方形、3次元では直方体で様々な辺の比でとった。表 4.1(b) に示す。

その結果、全ての系で表 4.1(b) のような部分系のとり方では流れがないことがわかった。具体的に表 4.1(a) の (1) のパラメータでの結果を示す。 $10^4$  個のデータで長時間平均をとっているのので、0からのずれは誤差の範囲とみなすことができる。

## 4.2 密度と圧力

ここでは、両端に温度の違う熱浴をつけた剛体粒子系が非平衡定常状態でどのような状態にあるかを調べた。1.1節で述べたように、高密度になると、流体相から固相に相転移が起こる。相転移点でのパラメータは表 1.1 にある通りである。そこで、非平衡定常状態に対して密度と圧力を数値的に測定し、Alder 転移が起こる密度領域が実現しているか調べた。また、どのような圧力分布が実現しているかを調べた。

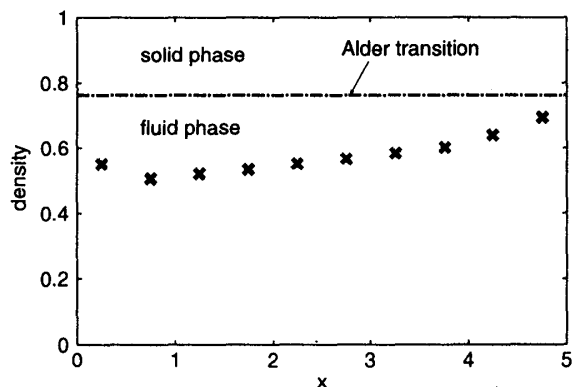
表 4.1(a) の (2) のパラメータでの  $x$  方向の密度の空間分布を図 4.2 に示す。部分系の大きさとして、 $\Delta x = 0.5, \Delta y = L_y = 1.0$  にとった。この結果から系全体に渡って流体相であることがわかる。

ここで熱浴付近(主に高温側)での密度がバルクでの密度分布に比べて不自然に大きくなっているので、さらに部分系の取り方を細かくして調べた。その結果を図 4.2 に示す。

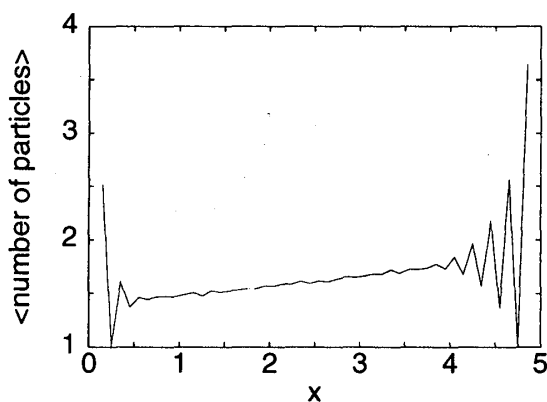
部分系の位置		速度場	
$x$ 座標	$y$ 座標	$\langle vx \rangle$	$\langle vy \rangle$
0.25	0.25	0.0089	-0.011
0.25	0.75	-0.024	-0.014
0.75	0.25	0.011	0.0016
0.75	0.75	-0.0034	-0.0025
1.25	0.25	0.0028	-0.0024
1.25	0.75	0.010	0.0054
1.75	0.25	-0.0035	0.017
1.75	0.75	-0.0041	-0.0022
2.25	0.25	-0.011	0.0028
2.25	0.75	0.0097	0.0047

表 4.2: 各部分系での粒子の流れ

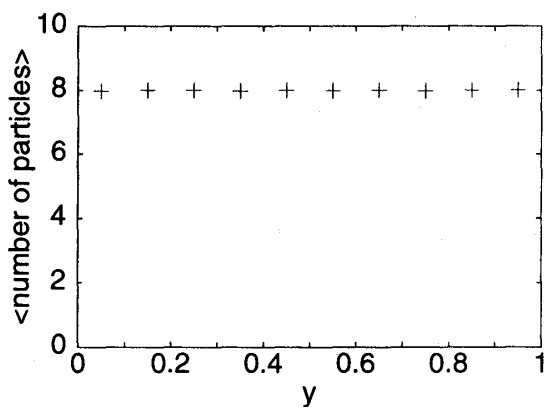
この結果から、熱浴の壁からの距離に強く依存する粒子の位置の分布が存在することがわかる。そこで、 $y$  方向には周期的境界条件を課したことによって、器壁の影響を避けたの  
と対比するために、 $y$  方向に関しても粒子の位置の分布を調べた。その結果を図 4.1(c) に  
示す。 $y$  方向には粒子は一様に分布しているのがわかる。



(a) 表 4.1(a) の (2) のパラメータでの熱浴と垂直な方向の密度の空間分布



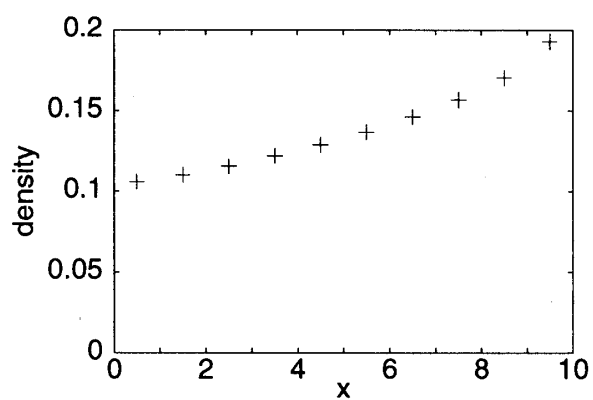
(b)  $N = 80, \Delta x = 0.1, \Delta y = L_y = 1.0$  中にある粒子数の長時間平均



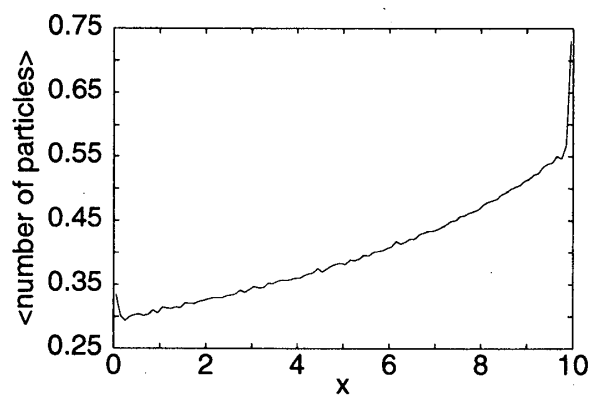
(c)  $N = 80, \Delta x = L_x = 5.0, \Delta y = 0.1$  中にある粒子数の長時間平均

図 4.1: 表 4.1(a) の (2) のパラメータでの粒子数のヒストグラム

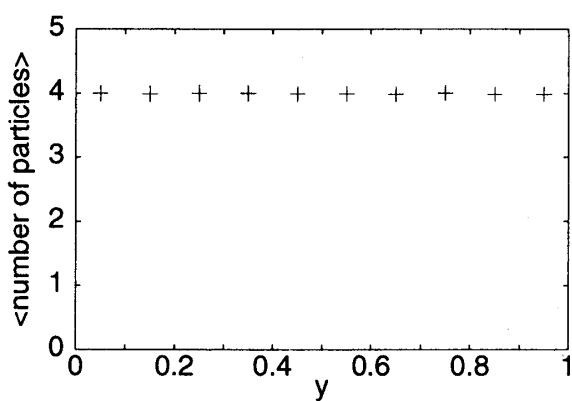
上に述べたパラメータより低密度の系に対しても同様なことを調べた。図 4.2 にその結果を示す。この場合でも、表 4.1(a) の (1) のパラメータと同様な結果が得られ、系全体に渡って流体相であることがわかる。



(a) 熱浴と垂直な方向の密度の空間分布



(b)  $N = 40, \Delta x = 0.1, \Delta y = L_y = 1.0$  中にある粒子数の長時間平均



(c)  $N = 40, \Delta x = L_x = 5.0, \Delta y = 0.1$  中にある粒子数の長時間平均

図 4.2: 表 4.1(a) の (4) のパラメータでの個数密度と粒子数のヒストグラム

3次元の系に対しても表4.1(a)の(7)のパラメータで同様なことを調べた。図4.3にその結果を示す。

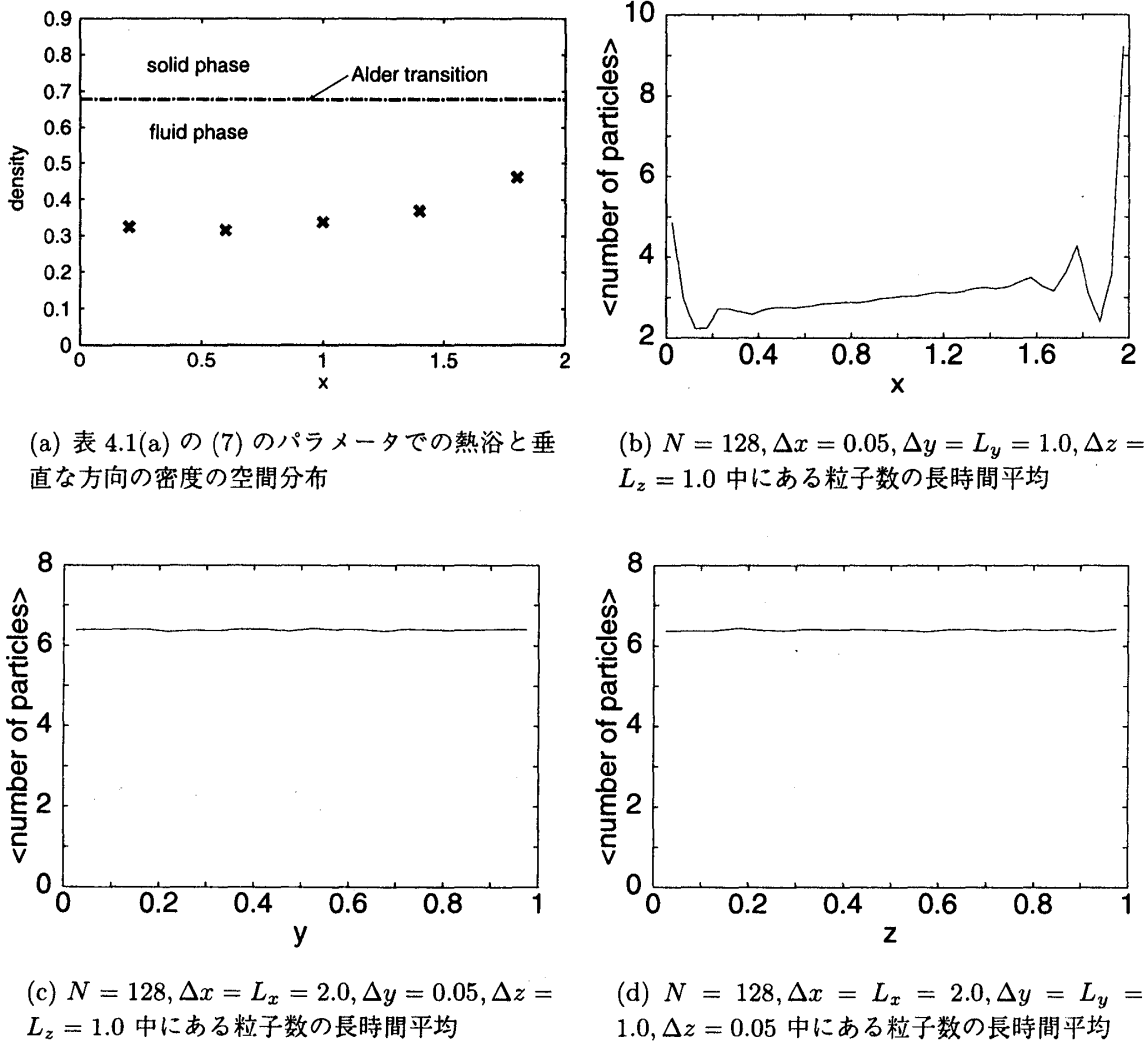


図 4.3: 表 4.1(a) の (7) のパラメータでの密度とヒストグラム

この密度では、Alder 転移が起こる密度は実現せず、流体相であることがわかる。

次に、どのような圧力分布が実現しているかを調べた。ここでは、3.2 節で述べたように、各瞬間に対して式 (3.6) から圧力テンソルを計算し、それらの長時間平均をとった。

$$\langle P \rangle_t = \langle \frac{1}{V} N k_B T I + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \rangle_t \quad (4.5)$$

バルクでは  $P_{xx} = P_{yy}$  の等方的な運動量流束が実現しており、さらに、空間的に一様な圧力が実現している。

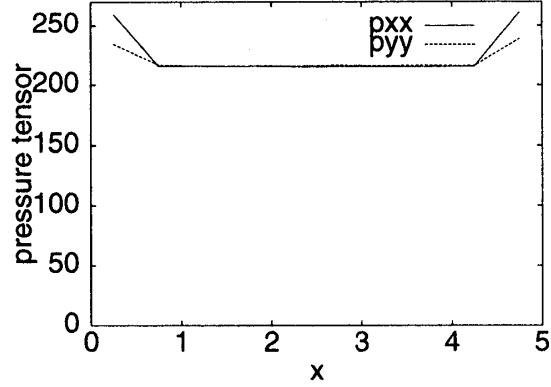


図 4.4: ビリアル定理によって計算した圧力テンソルの空間分布。

### 4.3 温度(エネルギー)プロファイル

ここでは両端に温度の違う熱浴をつけた剛体粒子系が定常状態で温度勾配が実現されているかを調べた。

3.2 節で述べたように、温度は速度分布関数の 2 次のモーメントで定義するのが妥当である。我々はこの系に対して局所平衡を仮定し、実際に速度分布関数は 3.3 節でよく近似されていることを確認しているので、温度を

$$\langle T \rangle_t = \langle \frac{p^2}{2} \rangle_t \quad (4.6)$$

で定義する。この温度を各部分系に対して長時間平均して求めた。

まず、1 次元では、表 4.3 のパラメータで温度勾配を調べた。1 次元では温度勾配は平らになった。 $N = 100, \Delta x = 4.0$  の結果を図 4.5(a) に示す。

次に、温度を式 (4.6) のように平衡状態と同じように定義する最もらしい根拠として、1 粒子あたりの自由度  $f$  のときに、

$$\langle \frac{p^2}{m} \rangle = f k_B T \quad (4.7)$$

を挙げた。それゆえ我々が扱う非平衡定常状態でもエネルギー等分配則

$$\langle \frac{p_i^2}{m} \rangle = k_B T \quad (i = x, y, z) \quad (4.8)$$

が成り立っていることを確認する必要がある。その結果を表 4.4、4.5 に示す。

この時の 2 次元、3 次元での温度の空間分布を図 4.5(b) から図 4.5(d) に示す。系の大きさに対してスケールした  $x$  座標で横軸を取った。この結果から、系を大きくするにつれて、線形な温度勾配に近付いていくことがわかる。

$N$	$L_x$	$T_H$	$T_L$	$\rho_e$
100	$4.0 * 10$	$6.4 * 10$	4.0	0.5
300	$1.2 * 10^2$			
500	$2.0 * 10^2$			
800	$3.2 * 10^2$			

表 4.3: 1次元でのパラメータ。

部分系の $x$ 座標	$\langle v_x^2 \rangle$	$\langle v_y^2 \rangle$	部分系の $x$ 座標	$\langle v_x^2 \rangle$	$\langle v_y^2 \rangle$
0.5	5.30	5.35	0.5	5.37	5.43
1.5	4.51	4.53	1.5	5.00	5.08
2.5	3.76	3.79	2.5	4.69	4.74
3.5	3.12	3.10	3.5	4.40	4.44
4.5	2.46	2.44	4.5	4.11	4.14
			5.5	3.79	3.80
			6.5	3.48	3.49
			7.5	3.18	3.16
			8.5	2.85	2.81
			9.5	2.47	2.41

表 4.4: 左が表 4.1(a) の (2) の、右が (4) のパラメータでのエネルギー等分配則。

部分系の $x$ 座標	$\langle v_x^2 \rangle$	$\langle v_y^2 \rangle$	$\langle v_z^2 \rangle$
0.2	5.25	5.32	5.30
0.6	4.50	4.48	4.52
1.0	3.81	3.81	3.81
1.4	3.16	3.16	3.15
1.8	2.50	2.48	2.47

表 4.5: 表 4.1(a) の (7) のパラメータでのエネルギー等分配則。

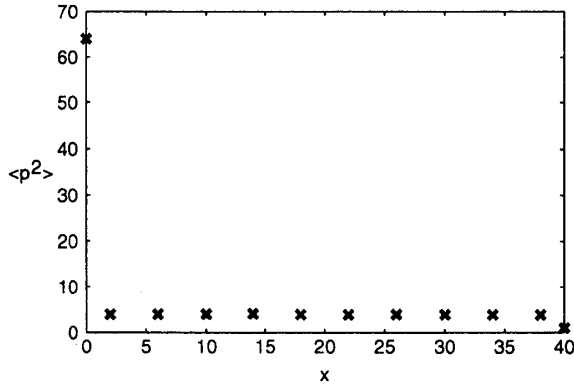
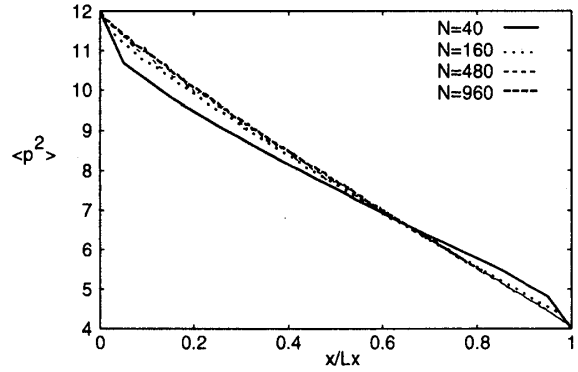
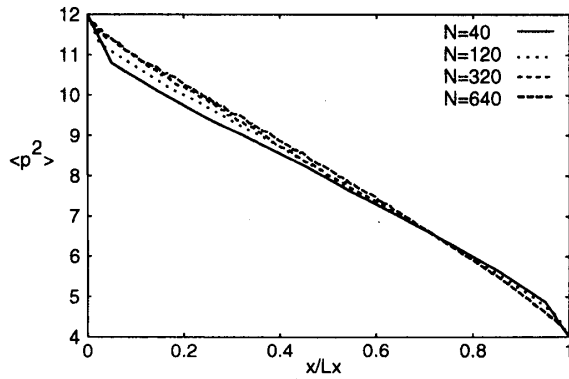
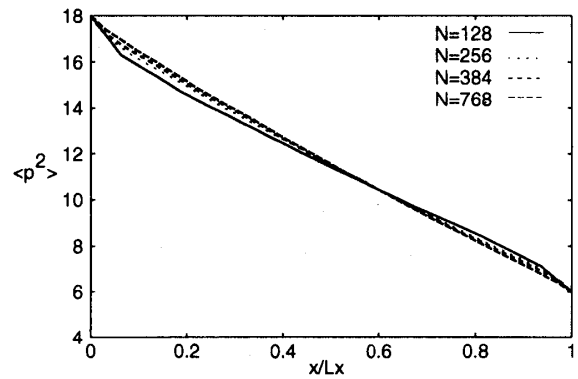

 (a)  $\rho_e = 0.5$  の 1 次元系での温度の空間分布

 (b)  $\rho_e = 0.52$  の 2 次元系でのスケールした温度プロファイル

 (c)  $\rho_e = 0.13$  の 2 次元系でのスケールした温度プロファイル

 (d)  $\rho_e = 0.36$  の 3 次元系でのスケールした温度プロファイル

図 4.5: 温度プロファイル

## 4.4 熱伝導率のシステムサイズ、次元依存性

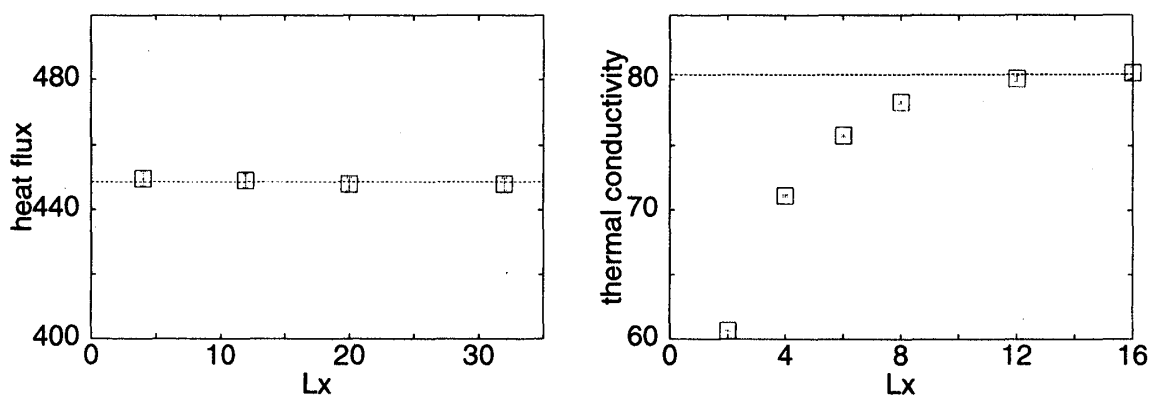
$x$  方向の熱流  $J_x$  は、熱浴と剛体粒子との  $i$  回目の相互作用によるエネルギーの出入り  $(\Delta E)_i$  から

$$J_x = \frac{1}{t_n} \sum_{i=1}^n (\Delta E)_i \quad (4.9)$$

のように計算する。ここで、 $t_n$  の時間の間に  $n$  回の熱浴と剛体粒子との相互作用があったものとする。熱伝導率  $\kappa$  は熱流  $J_x$  と温度勾配  $\nabla T$  との間に比例関係を与える輸送係数であるから、線形な温度勾配が実現されている系に対しては、

$$\kappa = -\frac{J_x}{\nabla T} \quad (4.10)$$





(a) 1次元剛体粒子系における熱流のシステムサイズ依存性

(b)  $\rho_e = 0.36$  の3次元剛体粒子系における熱伝導率のシステムサイズ依存性

図 4.6: 1次元と3次元でのサイズ依存性

で求めることができる。

このようにして各系に対して求めた熱伝導率が熱力学的極限で定義されるかどうかを調べた。温度勾配は境界の影響を避けるため、バルクでの温度プロファイルから最小2乗法でフィットした。ここでは誤差棒は $2\sigma$ でつけた。また、フィッティングは最小2乗法で行った。

1次元の系では、温度勾配が実現しなかったため、熱伝導率は式(4.10)のように定義することができない。しかし、系を大きくしていくにつれて熱流が単に温度差だけに依存するのか系の大きさに依存して来るのかは自明ではない。そこで、熱流のシステムサイズ依存性を表4.3のパラメータに対して調べた。その結果を図4.6(a)に示す。熱流は系の大きさによらず、両端の温度差で決まることがわかった。

2次元、3次元の系に対しては線形な温度勾配が実現したので、式(4.10)から熱伝導率を計算することができ、2次元では $\rho_e = 0.52$ と $\rho_e = 0.13$ の2つの密度で3次元では $\rho_e = 0.36$ の密度で熱伝導率のシステムサイズ依存性を調べた。

まず、3次元では、系を大きくしていくにつれて、熱伝導率はある値に飽和していくような振舞いが見られた。図4.6(b)に示す。

また、2次元では、密度の違いによらず、同じようなシステムサイズ依存性を見せた。熱伝導率は系が小さいうちは $\log L_x$ と $L_x^{0.19}$ のどちらでも解釈できるような依存性を見せたが、系を大きくしていくと $L_x^{0.19}$ のほうがよりよいfittingであるように思われる。図4.7に示す。

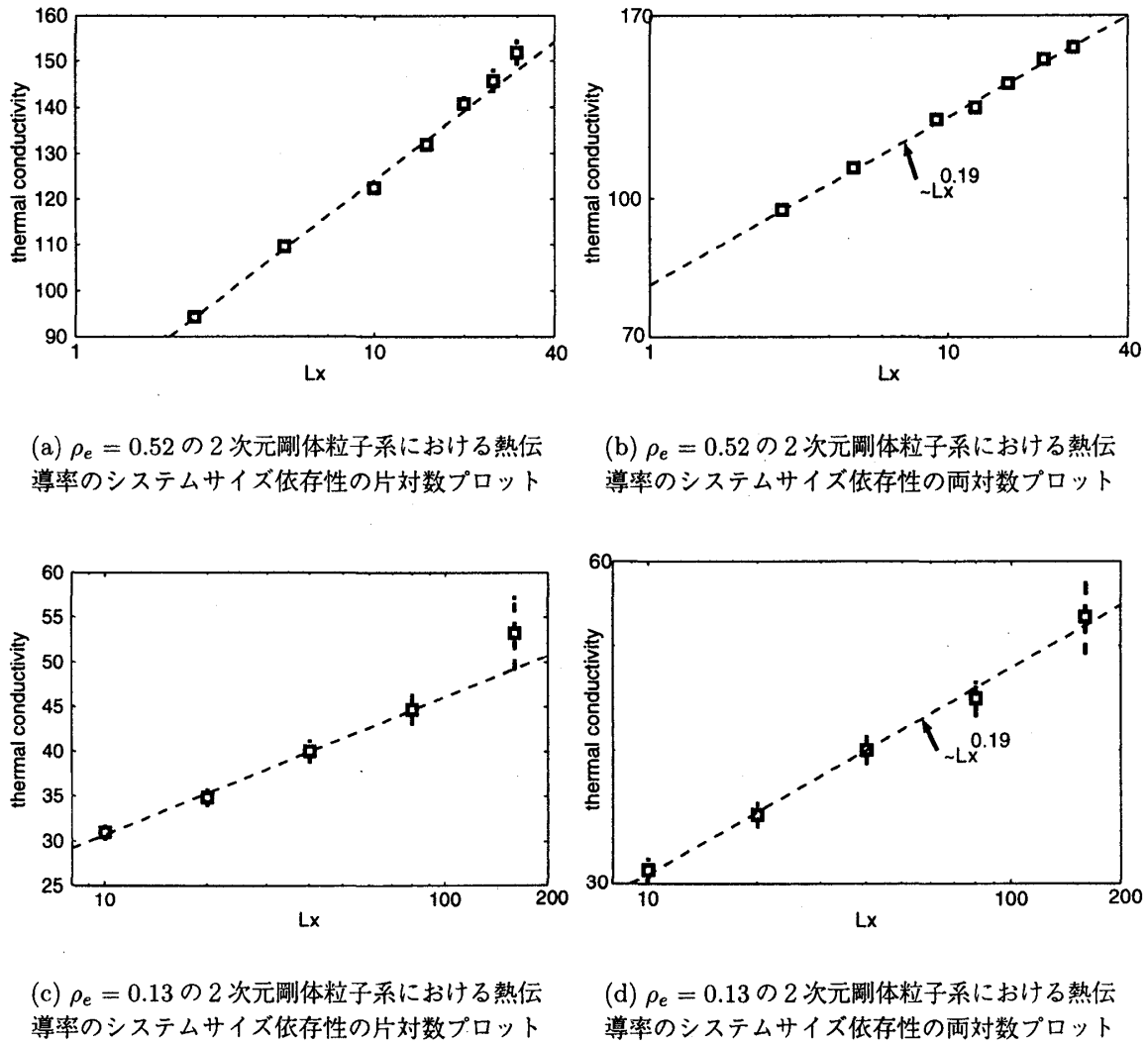


図 4.7: 2 次元剛体粒子系にける熱伝導率のシステムサイズ依存性

## 第5章 考察

### 5.1 非平衡定常状態の状態式

本研究では、非平衡状態に対して局所平衡を仮定した。そして、その仮定での速度分布関数は式 (3.3) の形でよく近似されていて、その結果、表 4.4、4.5 のように 2 次元、3 次元の系ではエネルギー等分配則が成り立っていることを確認した。

また、局所平衡を仮定したので、空間的に分布した熱力学的量は熱力学の関係式で関係

づけられるはずである。例えば、理想気体では、平衡状態では圧力と密度、温度のうち2つが分かれば、理想気体の状態方程式によってもう一つの量を求めることができるので、系を記述することができる。この関係式が非平衡状態に対しても成り立つとしたのが局所平衡仮定である。同じことを我々が考察した温度の違う熱浴が両端についている剛体粒子系の定常状態での、空間的に分布した(平均的な)熱力学的量の状態式について考察したことをこの節で述べる。

系に流れがなく、等方的であれば、圧力テンソルは対角成分は等しく、非対角成分はゼロになる。実際に4.1節で述べたように系にはセミマクロな流れはない。しかも、4.2節の表4.4に示したように、バルクでは、圧力テンソルは対角成分は等しく、非対角成分はゼロになり、系内の圧力は一定に保たれている。

そのため、密度と圧力と温度が

$$f(P, \rho, T) = 0 \quad (5.1)$$

のような関数形の状態式で書かれるならば、圧力が等しい状態では、

$$g(\rho, T) = 0 \quad (5.2)$$

のように、密度と温度は同じ関数で表されるはずである。そこで、圧力が等しくが両端の熱浴の温度が高温側でも低温側でも、異なるような条件でシミュレーションを行った。その時の温度と密度をプロットした図を図5.1に示す。同じ関数形に乗っているのがわかる。これは局所平衡を仮定して温度を定義したことが妥当であることの現れである。さらに強く局所平衡の仮定が妥当なものであることを主張するには、実際に平衡状態での状態式と式(5.1)が同じ関数形であることを言うのがよいであろう。

剛体粒子系の平衡状態の状態式としては、圧力を密度で展開した、ビリアル展開の式

$$\frac{P}{k_B T} = B_1 y + B_2 y^2 + B_3 y^3 + B_4 y^4 + \dots \quad (5.3)$$

$$y = \frac{N}{V} S_d$$

がある。ここで、 $B_i$  はビリアル係数と呼ばれているもので、4次の係数まではクラスター積分によって正確に求まっている。また、 $S_d$  は  $d$  次元での剛体粒子の体積である。しかし、この式は、分子間の相互作用を理想気体からの摂動として扱っているため、低密度での展開である。これが高密度でも適応できるかは難しい。そこで、表4.1(a)の(2)のパラメータで式(5.4)から圧力を計算した。その結果を図5.2に示す。ここでは、5次から8次までのビリアル係数はクラスター積分から数値的に求めたものを使った。この結果から、この密度ではビリアル展開の式が適応できないことがわかる。また、高密度側の見積りが低密度側よりも悪くなっている。高密度での圧力の計算は現在、コンピューターシミュレーションに依っているところが大い。

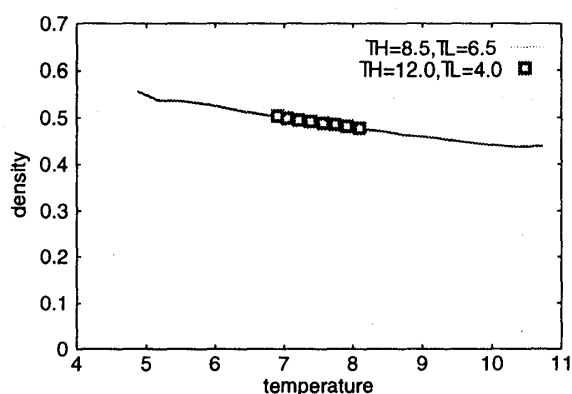
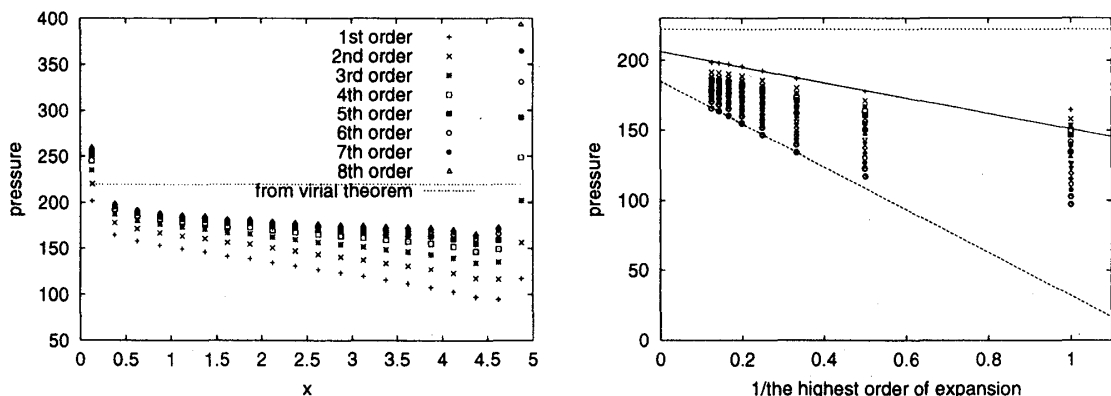


図 5.1: 温度と密度のプロット。  
両端の熱浴の温度を  $(T_H, T_L) = (12.0, 4.0), (8.5, 6.5)$  で行なった。

しかし、我々がシミュレーションを行った系に対しては、式 (5.1) のような関数形が成り立っていることから、局所平衡の仮定は妥当なものであると思われる。



(a) ビリアル展開による圧力の空間分布

(b) 展開した次数の逆数  $n$  に対して圧力をプロットしたもの

図 5.2: 高密度でのビリアル展開。2つの直線は2つのデータに対して最小2乗法でフィットしたもの。  $p = 221$  はビリアル定理から見積もった圧力。

## 5.2 フーリエ則の実現

1.6節で述べたように、フーリエ則が実現しているかを

- 温度勾配の実現
- 熱伝導率のシステムサイズ依存性

の2つの視点から考察する。

まず、温度勾配の実現についてであるが、2次元と3次元の場合には温度勾配が実現したが、1次元では温度勾配が実現しなかった。1次元では、粒子の衝突では速度を交換するだけなので、速度分布は変わらない。そのため、熱浴に衝突した直後の速度が、そのまま他端に伝わってしまい、エネルギーのランダムな過程による輸送がないのである。それに対して、2次元と3次元の場合は衝突によって速度分布を変えることができる。このことが速度の2次のモーメントで求められた温度にはっきりと現れていると言える。

また、式 (1.2) のフーリエ則をエネルギー保存則

$$\frac{\partial e}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (5.4)$$

に代入し、 $de = C_v dT$  から、熱伝導方程式

$$C_v \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \Delta T \quad (5.5)$$

が得られる。 $e$  はエネルギー密度である。これを  $T(0) = T_H, T(L_x) = T_L$  の境界条件で 1 次元系に対して定常解は

$$T(x) = \frac{T_L - T_H}{L_x} x + T_H \quad (5.6)$$

となる。

ここで、 $X = x/L_x$  と  $x$  座標を規格化すると、 $T(X)$  は系の大きさ  $L_x$  に依らなくなる。2 次元と 3 次元の場合、この規格化された座標に対する、温度の空間分布が系の大きさに依らず実現している。

このように温度勾配に関しては 2 次元、3 次元ともによいスケーリングを持って実現した。

次に熱伝導率のシステムサイズ依存性について考察する。2 次元に関しては、2 つの密度領域でシミュレーションを行ったが、どちらも同じような依存性を見せた。シミュレーションを行った粒子数の範囲では  $\log L_x, L_x^{0.19}$  のどちらの依存性とも解釈することができる。そこで、Lepri et al. が FPU- $\beta$  モデルで行ったように、Green-Kubo の公式で熱流の自己相関関数を用いて考察した。

熱流束ベクトルはビリアル定理と同じような方法で計算することができ、

$$J_x V = \sum_i \left\langle \frac{p_x}{m} E_i \right\rangle_{\Delta t} + \frac{1}{m} \sum_{i \neq j} \left\langle x_{ij} \mathbf{F}_{ij} \cdot (\mathbf{p}_i + \mathbf{p}_j) \right\rangle_{\Delta t} \quad (5.7)$$

のように  $t \sim t + \Delta t$  ごとに計算することができる。このように定義した熱流を 2 次元の孤立系 (平衡状態) に対して数値的に計算し、熱流の自己相関関数を計算した。その結果を図 5.3 に示す。

これからは厳密な指数は見積もれないが、 $\log$  的な振舞いを否定するものではない。

3 次元での結果を含めて、系のシステムサイズ依存性は

$$\kappa(L_x) \sim \begin{cases} \log L_x & : 2 \text{ 次元} \\ \text{一定} & : 3 \text{ 次元} \end{cases} \quad (5.8)$$

のように考えられる。

2 次元の依存性を非平衡シミュレーションから見積もるには、系の大きさの比  $L_x/L_y$  を一定にして系の大きさを変えなくてはならないだろう。本研究では  $L_y$  は一定に保って、 $L_x$  のみを大きくしていった。しかし、これでは系は擬 1 次元系になっていくため、1 次元での振舞い

がより効いて来ると思われる。純粋な 1 次元系では、熱浴から得たエネルギーはバリスティックに他端に輸送されることが本研究の結果からわかっている。ということは、 $L_x$  のみを大きくしていくとエネルギーは拡散的な輸送よりもバリスティックに輸送されやすくなるといことになる。2 次元系でのサイズ依存性を  $\log$  的と考えると、それからのずれ

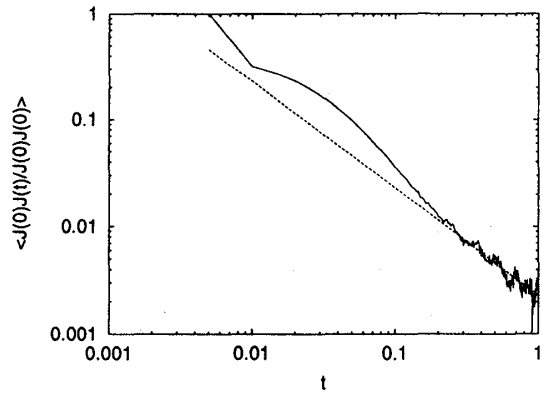


図 5.3: 2 次元の孤立系の熱流の自己相関関数。両対数プロットで示した。直線は  $\sim t^{-1}$  の直線。

は擬1次元系としての振舞いが現れていると考えることができる。しかし、3次元系では系を大きくしていくにつれて、擬1次元系に近付いていくのにもかかわらず、熱伝導率は一定の値に飽和しているように見える。

これからの課題としては系の大きさの比  $L_x/L_y$  を一定にして系の大きさを変えたときの熱伝導率のシステムサイズ依存性を調べる事が挙げられるだろう。

このことを統計力学的に捉えるには、このような熱流の自己相関関数の long-time tails はどのような現象なのかを考察する必要がある。それはまた、熱流が拡散的に輸送されているのかそれともバリスティックに輸送されていくのかという問題に置き換えることができるだろう。通常の意味のフーリエ則はエネルギーが拡散的に輸送されていくようなものを表している。しかし、熱流の自己相関関数に遅い緩和があるということは、エネルギー(その一部)がバリスティックに輸送されていることを意味している。しかし、2次元や3次元では温度勾配が実現しているということは、エネルギーが拡散的に伝わっていても、熱化のプロセスが多体の効果で起きていることも意味している。

そのような拡散的な輸送とバリスティックな輸送が実際はカップルしているのであるが、それには空間次元が密接に関係していると考えられる。自己相関関数の漸近的な振舞いが  $t^{-d/2}$  のようになっていることに着目すると、平衡系ではある瞬間、揺らぎでエネルギーが局所的に輸送される。しかし、揺らぎのエネルギーは衝突というランダムな過程によって拡散されながらも1次元ではもちろん1次的に、2次元では2次的に、3次元では3次的に輸送される。すると、空間次元が大きいほうが、揺らぎによるバリスティックな流れが拡散されやすい。逆に空間次元が小さい方が、バリスティックな流れが伝わりやすいということになる。そのようなバリスティックな輸送の指数が  $-d/2$  の中に入っているものと思われる。

しかし、実際には我々の部分系の区切り方では、流れはなかった。しかし、振動していたり、渦を作っているような流れは長時間平均では平均化されてしまい、見掛け上ないようになってしまう。実際、Alder は速度の自己相関関数の long-time tails は渦状の集団運動に起因するということを示している [19]。実際に MD シミュレーションから流れをうまくとりだすようなことができるような方法を見つけることが課題であろう。

## 第6章 結論

本研究では、両端に温度の違う熱浴をつけた2次元および3次元の剛体粒子系の非平衡定常状態を MD シミュレーションにより調べた。その際に高速なアルゴリズム・プログラムを開発した。Alder 転移密度以下の流体相のみが実現する密度領域に対して以下のことが結論された。

- 温度の違う熱浴を両端につけた剛体粒子系で、局所平衡を満たすような非平衡定常状態が実現した。

- フーリエ則を満たすような温度勾配が実現した。
- 熱伝導率のシステムサイズ依存性は、

$$\kappa(L) \sim \begin{cases} L & : (1 \text{ 次元}) \\ \log L & : (2 \text{ 次元}) \\ \text{一定} & : (3 \text{ 次元}) \end{cases}$$

となることが検証された。また、この依存性は熱流の自己相関関数を用いて書かれる、線形応答の Green-Kubo の公式での振舞いと同一の振舞いをしていることを確認した。

本研究の結果および考察から、今後の課題として

- 系の辺の比を一定にしながら熱伝導率のシステムサイズ依存性を調べる。
- Alder 転移密度以上の密度領域を含むような線形領域を越えた系に対するエネルギー輸送を調べる。
- $x$  方向の重心運動で運ばれるバリスティックな輸送が  $y$  方向、 $z$  方向に自由度をもつことによって、どのように壊されて熱化が起こるのかを調べる。アプローチする視点として、非平衡 MD シミュレーションによる取り扱いと非線形力学系としての可積分性がどのように壊されるかとの2つを用いる。

が挙げられる。

## 謝辞

本研究を行うに当たっていろいろな方にお力添えをいただきました。

伊藤伸泰助教授には本当にお世話になりました。研究における議論には幾度となくおつき合いいただきました。研究する姿勢や科学的なものの見方、捉え方など、日頃から学ぶところも多く、そして何よりも統計物理学の素晴らしさ、おもしろさを教えていただきました。深く感謝の意を表します。湯川諭助手にはコンピューターの使い方や物理学の基本的な事など、極めの細かい助言をいただきました。厚く御礼申し上げます。宮下研究室の斎藤圭司助手には、熱伝導について過去に行われた研究を教えていただき、様々な助言をいただきました。また、宮下研究室、伊藤(伸)研究室の方々には毎週火曜日に行われているセミナーなどで本当にお世話になりました。物理工学専攻の修士2年のみなさんには、いろいろな議論の相手になっていただきました。また、伊藤(伸)研究室の修士2年の島田君とは、熱伝導についていろいろな議論を交わしただけではなく、研究者としての心づもりなども語り合いました。本当に感謝しています。最後に宮下精二教授には、いろいろな場で様々なご指摘をいただきました。心から感謝致します。

記して感謝の言葉にかえさせていただきます。

## 参考文献

- [1] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *Phys. Rev.* **127** (1962) 359.
- [2] B. J. Alder, W. G. Hoover, and D. A. Young, *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 3688.
- [3] W. G. Hoover and F. H. Ree, *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 3609.
- [4] J. L. Lebowitz and H. Spohn, *J. Stat. Phys.* **19** (1978) 633.
- [5] D. Alonso, R. Artuso, G. Casati and I. Guarneri, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 1859.
- [6] Z. Rieder, J. L. Lebowitz and E. Lieb, *J. Math. Phys.* **8** (1967) 1073.
- [7] F. Mokross and H. Büttner, *J. Phys. C* **16** (1983) 4539.
- [8] K. Ishii and H. Matsuda, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **45** (1970) 56.
- [9] G. Casati, J. Ford, F. Vivaldi and W. M. Visscher, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 1861.
- [10] T. Prosen and M. Robnik, *J. Phys. A* **25** (1992) 3449.
- [11] B. Hu, B. Li, H. Zhao, *J. Phys. E* **57** (1998) 2992.
- [12] S. Lepri, R. Livi and A. Politi, *Europhys. Lett.* **43** (1998) 271.
- [13] A. Lippi and R. Livi, *chao-dyn/9910034*.
- [14] T. Hatano, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1999) 59.
- [15] C. Giardinà, R. Livi, A. Politi, M. Vassalli, *chao-dyn/9910023*.
- [16] R. Kubo, *J. Phys. Soc.* **12** (1957) 570.
- [17] R. Kubo and M. Yokota, *J. Phys. Soc.* **12** (1957) 1203.
- [18] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *Phys. Rev. Lett.* **18** (1967) 988.
- [19] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *Phys. Rev. A* **1** (1970) 18.
- [20] M. H. Ernst, E. H. Hauge and J. M. J. van Leeuwen, *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 3813.
- [21] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27** (1957) 1208.
- [22] K. Shida and Y. Anzai, *Comput. Phys. Commun.* **69** (1992) 317.
- [23] B. D. Lubachevsky, *J. Comput. Phys.* **94** (1991) 255.



- [24] M. P. Allen and D. J. Tildsley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, Oxford, 1987).
- [25] M. Marín, D. Risso, and P. Cordero, *J. Comput. Phys.* **109** (1993) 306.
- [26] M. Marín and P. Cordero, *Comput. Phys. Commun.* **92** (1995) 214.
- [27] J. J. Erpenbeck and W. W. Wood, in *Modern Theoretical Chemistry Vol.6, Statistical Mechanics Part B*, edited by B. J. Berne (Plenum, New York, 1977) Chap. 1, p. 1.
- [28] B. Quentrec and C. Brot, *J. Comput. Phys.* **13** (1975) 430.
- [29] R. W. Hockney and J. W. Eastwood, *Computer Simulation Using Particles* (McGraw-Hill, New York, 1981).
- [30] D. C. Rapaport, *J. Comput. Phys.* **34** (1980) 184.
- [31] A. T. Krantz, *ACM Trans. Model. Comput. Sim.* **6** (1996) 185.
- [32] V. Buchholtz and T. Pöschel, *Int. J. Mod. Phys. C* **4** (1993) 1049.
- [33] W. Form, N. Ito, and G. A. Kohring, *Int. J. Mod. Phys. C* **4** (1993) 1085.
- [34] M. Isobe, *Int. J. Mod. Phys. C* **10** (1999) 1281.
- [35] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159** (1967) 98.
- [36] W. G. Hoover, *Molecular Dynamics*, Lecture Notes in Physics 258 (Springer-Verlag, Berlin, 1986).

## 関連した文献

力学系を用いたエネルギー輸送に対して、本研究で考察した剛体粒子系と同様な結果が本研究室の島田尚が研究した非線型振動子系において得られている。これに関しては、この2つの研究をまとめた論文として

Takashi Shimada, Teruyoshi Murakami, Satoshi Yukawa, Keiji Saito, and Nobuyasu Ito:

Simulational Study on Dimensionality-Dependence of Heat Conduction  
cond-mat/0006015

を参照していただきたい。